

SÉRIE A, N° 4001

N° D'ORDRE : 4852

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Nadine BESSIS née MAZLOUM

1^{re} THÈSE. — Calcul des constantes de structure hyperfine d'atomes légers.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 JAN. 1963 devant la Commission d'examen.

M. BROSEL	<i>Président.</i>
M ^{me} P. BENOIST	} <i>Examineurs.</i>
M. DAUDEL	

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548803_0068

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : BESSIS née MAZLOUM

Prénom : Nadine

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : Série A, 4001, N° 4852

1

BESSIS née MAZLOUM (Nadine). — Calcul des constantes de structure hyperfine d'atomes légers. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1962, 36 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A, 4001, N° 4852.

2

BESSIS née MAZLOUM (Nadine). — Calcul des constantes de structure hyperfine d'atomes légers. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1962, 36 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A, 4001, N° 4852.

3

BESSIS née MAZLOUM (Nadine). — Calcul des constantes de structure hyperfine d'atomes légers. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1962, 36 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A, 4001, N° 4852.

4

BESSIS née MAZLOUM (Nadine). — Calcul des constantes de structure hyperfine d'atomes légers. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1962, 36 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A, 4001, N° 4852.

SÉRIE A, N° 4001

N° D'ORDRE : 4852

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Nadine BESSIS née MAZLOUM

1^{re} THÈSE. — **Calcul des constantes de structure hyperfine d'atomes légers.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

M. BROSSEL	<i>Président.</i>
M ^{me} P. BENOIST	} <i>Examineurs.</i>
M. DAUDEL	

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1962



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	NORMANT.. ..	T	Synthèse organique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
PHÉVOST	T	Chimie organique.	SOULAIAC	T	Psychophysiologie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
TEISSIER	T	Zoologie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	CHADEFAUD	T	Botanique.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
MONNIER	T	Physiologie générale.	SALEM	T	Mathématiques générales.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	LELONG	T	Applications de l'analyse à la géométrie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FRANCON	T	Physique (S. P. C. N.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	PISOT	T	Techniques mathém. de la Physique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	ROCH	T	Géologie.
DRACH	T	Zoologie.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.) et sédim.	LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	RIZET	T	Génétique (Orsay).
R. LUCAS	T	Recherches Physiques.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique Théorique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	DIXKIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
MORAND	T	Physique Enseignement.	SOUGHAY	T	Chimie générale.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	AGRRAIN	T	Electrotechnique générale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
DANJON	T	Astronomie.	M. LÉYV	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
GALLIEN	T	Embryologie.	PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
EICHORN	T	Botanique.	BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LEDERRE	T	Chimie biologique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
THELLIER	T	Physique du Globe.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
L'HÉRITIER	T	Biologie Générale (Orsay).	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	COTTE	T	Physique électricité.
PONCIN	T	Mécanique générale.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
QUELET	T	Chimie organique.	MICHEL A	T	Chimie Minérale (Orsay).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	OLMER	T	Energetique générale.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.	BARCHWITZ	T	Chimie Physique.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	BUSER	T	Physiologie comparée.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	CAMUS	T	Physiol. Vég. BMPV.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	CASTAING	T	Physique (Orsay).
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
AMIEL	T	Chimie générale.	MOYSE	T	Physiologie vég. (Orsay).
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.	NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).	POSSOMPES	T	Zoologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).	PULLMANN	T	Chimie théorique.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radio-activité
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	TONNELAT	T	Biologie physicochimique.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)	VILLE	T	Econométrie.
JOST	T	Physiologie comparée.	WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DODÉ	T	Chimie (Orsay).
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.	FREYMANN	T	Recherches Physiques.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	GUINOCHE	T	Biol. Vég. SPCN (Orsay).
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S. P. C. N.).
			CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
			ARNOULT	T	Electronique (Orsay).

(suite en dernière page)

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE

CALCUL DES CONSTANTES DE STRUCTURE HYPERFINE D'ATOMES LÉGERS

PAR

M^{me} Nadine BESSIS

INTRODUCTION

Si, historiquement, la découverte grâce aux spectrographes à grand pouvoir résolvant de la structure hyperfine des spectres atomiques est contemporaine de la création de la mécanique ondulatoire, les premières théories atomiques assimilant le noyau à une charge ponctuelle sont, cependant, insuffisantes pour en donner une interprétation satisfaisante. L'idée d'associer l'existence de cette structure hyperfine à celle du spin nucléaire revient à Pauli [1] qui, le premier, dès 1924 la fait correspondre à l'interaction des moments magnétiques et électriques du noyau avec le champ électromagnétique créé par les électrons. Cette interprétation est confirmée quelques années plus tard par E. Back & S. Goudsmit [2] et D. A. Jackson [3] qui, par la théorie de Pauli, obtiennent une interprétation satisfaisante des spectres observés du bismuth et du césium. En même temps que la détermination expérimentale devient plus précise, la théorie se perfectionne, introduisant dans le calcul de l'interaction dipolaire magnétique le terme de contact de Fermi [4], tenant compte de l'interaction quadrupolaire électrique [5, 6], puis des interactions polaires d'ordre supérieur. La théorie générale élaborée principalement par G. Breit [7], H. B. G. Casimir [8], C. Schwartz [9], H. Kopfermann [10] permet de ramener l'ensemble des résultats expérimentaux à l'étude de quelques grandeurs appelées constantes de structure hyperfine, correspondant aux différents termes de l'interaction et s'exprimant sous la forme du produit d'un moment nucléaire par la valeur moyenne d'un opérateur électronique.

Cette formulation montre bien le double intérêt, tant en physique nucléaire qu'atomique, que présente l'étude des constantes de structure hyperfine. Le calcul des valeurs moyennes des opérateurs électroniques permet, à partir des valeurs expérimentales de ces constantes, la détermination de certains moments nucléaires encore mal connus, en particulier des moments quadrupolaires électriques ; leur connaissance, on le sait, permet de soumettre à l'épreuve les différents modèles de structure du noyau actuellement proposés en physique nucléaire. Inversement, lorsque les moments nucléaires sont connus par ailleurs (aujourd'hui, la plupart des moments dipolaires magnétiques sont déterminés par des expériences de résonance nucléaire), nous obtenons des déterminations des valeurs moyennes des

différents opérateurs électroniques de structure hyperfine ; nous verrons que leur connaissance nous enseigne des conditions nécessaires que doivent vérifier les fonctions d'onde électroniques susceptibles de donner une représentation satisfaisante de l'état des électrons.

Actuellement, les progrès réalisés en spectroscopie optique, l'utilisation des méthodes de jets atomiques, l'introduction de la méthode de double résonance de J. Brossel & A. Kastler [11], le perfectionnement des méthodes de résonance paramagnétique permettent des déterminations expérimentales de plus en plus précises des constantes de structure hyperfine et il est aujourd'hui bien connu que la précision des fonctions d'onde atomiques est insuffisante pour calculer ces constantes. Ainsi, dans le cas particulier des atomes ou ions paramagnétiques, les valeurs théoriques des constantes dipolaires magnétiques obtenues par la méthode de Hartree-Fock classique sont nulles ; ce résultat, en contradiction avec l'expérience, est dû essentiellement à la mauvaise représentation de la contribution du terme de contact de Fermi donnée par les orbitales s doublement occupées de la fonction d'onde. Ceci illustre bien la nécessité d'utiliser des méthodes plus élaborées de la mécanique ondulatoire. L'idée d'introduire l'interaction avec la configuration fondamentale de certaines configurations excitées s est suggérée, dès 1933, par E. Fermi & E. Segré [4]. Elle est reprise avec succès par G. F. Koster [12] dans le cas du gallium, par A. Abragam, J. Horowitz & M. H. L. Pryce [13] et, plus récemment, par R. K. Nesbet [14] qui, par la méthode d'interaction de configurations, obtient dans le cas du lithium des résultats nettement meilleurs que ceux obtenus par la méthode de Hartree-Fock traditionnelle. Une deuxième méthode, appelée « unrestricted Hartree-Fock », est très utilisée [15 à 20] ; elle consiste à attribuer dans l'expression de la fonction d'onde de Hartree-Fock classique des parties radiales différentes aux spinorbitales d'un même état ayant des projections de spin différentes, ces spinorbitales étant ensuite déterminées par la méthode habituelle de minimisation de l'énergie totale. Mais la fonction d'onde obtenue n'est pas fonction propre du spin total des électrons ; aussi certains auteurs [21, 22] suggèrent une troisième méthode utilisant la projection, de spin bien défini, de la fonction d'onde « unrestricted Hartree-Fock » précédente. La validité de cette troisième méthode est discutable, puisque la détermination des spinorbitales correspond à la fonction d'onde non projetée. D'autre part, la fonction d'onde obtenue sous la forme d'une combinaison linéaire d'un grand nombre de déterminants bâtis sur des orbitales non orthogonales est d'un usage peu maniable et a seulement été utilisée pour le cas simple du lithium [21].

Nous montrerons, dans ce travail, que la méthode d'interaction de configurations, la méthode « unrestricted Hartree-Fock », que nous appelons méthode généralisée I, l'utilisation de la projection de symétrie correcte de la fonction d'onde « uHF », ou méthode généralisée II, sont trois approximations différentes d'une même généralisation de la méthode de Hartree-Fock introduite par P. O. Löwdin [26] sous le nom de « extended Hartree-Fock » (ou méthode de Hartree-Fock généralisée) supprimant la restriction de la théorie classique que des spinorbitales d'un même état ont nécessairement même partie radiale. L'état actuel des techniques de calcul ne permettant pas la détermination exacte de la fonction

d'onde de Hartree-Fock généralisée, les constantes de structure hyperfine de quelques spectres atomiques simples sont calculées en utilisant systématiquement chacune de ces trois approximations. Dans ce travail, nous étudions les cas particuliers des états atomiques $^4S_{3/2}$ de l'azote ^{14}N , $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ du bore ^{11}B et du fluor ^{19}F , et des états 3P_2 et 3P_1 de l'oxygène ^{17}O . La première partie comporte un rappel de la théorie générale de la structure hyperfine. La deuxième partie est constituée par une étude critique des méthodes de détermination des fonctions d'onde électroniques que nous utilisons et leur application au calcul des constantes de structure hyperfine. La troisième partie comprend l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

1. Théorie générale de la structure hyperfine

1. **Formulation générale.** — 1. *Choix de la théorie de perturbation.* — L'expression générale de l'hamiltonien de structure hyperfine est

$$(1) \quad \mathcal{H}_s = \sum_k T_N^{(k)} \otimes T_e^{(k)},$$

$T_N^{(k)}$ et $T_e^{(k)}$ étant des tenseurs d'ordre k opérant respectivement dans les espaces des coordonnées nucléaires et des coordonnées électroniques.

L'importance des différents termes diminue très rapidement avec k ; par exemple, le rapport des énergies correspondant respectivement aux interactions dipolaire ($k = 1$) et octupolaire magnétiques ($k = 3$) est de l'ordre de 10^{-5} . D'autre part, les séparations des niveaux de structure hyperfine déterminées principalement par l'interaction dipolaire magnétique, sont très petites [9] par rapport aux séparations des niveaux de structure fine ; ce rapport est, en effet, de l'ordre de $m/MZ \simeq 10^{-4}$, m , M , Z désignant respectivement la masse de l'électron, celle du nucléon et le nombre atomique de l'atome. Il est donc justifié de considérer l'hamiltonien de structure hyperfine comme un opérateur de perturbation et de se placer dans le cadre de la théorie de perturbation. Les fonctions d'onde non perturbées sont les solutions de l'équation de Schrödinger du système des électrons, limitée aux termes d'énergie cinétique et d'interactions électrostatiques et du système des électrons.

2. **Définition et existence des moments nucléaires.** — Le tenseur nucléaire $T_N^{(k)}$ de la relation (1) est, soit un moment électrique nucléaire $\mathcal{Q}^{(k)}$, soit un moment magnétique $\mathcal{M}^{(k)}$:

$$(2) \quad \begin{aligned} \mathcal{Q}^{(k)} &= e g_1 r_n^k C^{(k)}(\theta_n, \varphi_n), \\ \mathcal{M}^{(k)} &= \beta_N [\vec{\text{grad}} (r_n^k C^{(k)}(\theta_n, \varphi_n))] \cdot \left[g_1 \frac{2}{k+1} \vec{L} + g_s \vec{S} \right], \end{aligned}$$

où e , g_1 , g_s , β_N désignent respectivement la charge de l'électron, les facteurs g orbital et de spin, le moment magnétique du nucléon ; r_n , θ_n , φ_n sont les coordonnées d'un point quelconque du noyau, $\vec{L}$ et $\vec{S}$ le moment orbital total et le spin total du système.

Le tenseur $C^{(k)}(\theta_n, \varphi_n)$ d'ordre k et de parité $(-1)^k$, a pour composantes

$$C_v^{(k)}(\theta_n, \varphi_n) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kv}(\theta_n, \varphi_n),$$

où Y_{kv} est une harmonique sphérique.

L'opérateur $Q^{(k)}$ a la parité $(-1)^k$ et l'opérateur $\mathcal{M}^{(k)}$ la parité $(-1)^{k+1}$. Si le centre de masse du noyau est supposé au repos, seuls existent [27] les moments électriques d'ordre 2^k avec k pair et les moments magnétiques d'ordre 2^k avec k impair. D'autre part, si I est le spin du noyau, k doit aussi vérifier la condition $(1) k \leq 2I$. Autrement dit,

si $I = 0$, le noyau est équivalent à une charge ponctuelle ;

si $I = 1/2$, il possède un moment dipolaire magnétique ;

si $I = 1$, il possède un moment dipolaire magnétique et un moment quadrupolaire électrique ;

si $I > 1$, il possède, en outre, des moments d'ordre supérieur.

Les moments nucléaires dipolaire magnétique μ et quadrupolaire électrique Q usuels donnés par les valeurs moyennes des opérateurs $\mathcal{M}_N^{(1)}$ et $Q_N^{(2)}$ [équation (2)] pour une densité de présence des nucléons correspondant à un état de projection maximum du spin I ($I, M_I = I$) sont :

$$(3) \quad \mu_N = \langle I \quad I | \mathcal{M}_N^{(1)} | I \quad I \rangle, \quad Q_N = 2 \langle I \quad I | Q_N^{(2)} | I \quad I \rangle.$$

3. Expression des tenseurs électroniques $T_e^{(k)}$. — Les termes de l'hamiltonien de structure hyperfine $\mathcal{H}_s$ [équation (1)] correspondant aux différentes valeurs de k s'obtiennent à partir de la forme générale du potentiel électrostatique et du potentiel-vecteur correspondant au champ électromagnétique créé par les courants nucléaires et les spins :

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \sum_k r^{-k-1} C^{(k)}(0, \varphi) Q^{(k)}, \\ \vec{\mathcal{V}} &= \sum_k \frac{\mathbf{i}}{k} r^{-k-1} [\vec{L} C^{(k)}(0, \varphi)] \mathcal{M}^{(k)}, \end{aligned}$$

où $\vec{L} = -\mathbf{i} \vec{r} \wedge \overrightarrow{\text{grad}}$ et $Q^{(k)}, \mathcal{M}^{(k)}$ sont les moments multipolaires définis par l'équation (2).

Nous nous limitons dans ce travail à l'étude des interactions dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

A partir du terme dipolaire ($k = 1$) du potentiel-vecteur $\vec{\mathcal{A}}_1$, on obtient [23] l'expression du tenseur électronique $T_e^{(1)}$ dipolaire magnétique (voir appendice I)

$$(4) \quad T_e^{(1)} = 2\beta_e \left[\frac{\vec{I}}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3\vec{r}(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}) \vec{s} \right].$$

où β_e , $\vec{I}$, $\vec{s}$ désignent respectivement le moment magnétique, le moment orbital, le spin de l'électron et r sa distance au centre de masse du noyau.

(1) Cette inégalité correspond à la condition d'invariance, par rapport au groupe des rotations réelles de l'espace, de la valeur moyenne des moments nucléaires.

A partir du terme quadrupolaire ($k = 2$) du potentiel électrostatique $\mathcal{V}_2$ et en écrivant l'interaction correspondante $-e \mathcal{V}_2$, on obtient directement l'expression du tenseur électronique quadrupolaire électrique :

$$(5) \quad T_e^{(2)} = -\frac{e}{r^3} C^{(2)}(\theta, \varphi).$$

2. Définition des constantes de structure hyperfine. — Les constantes de structure hyperfine que nous nous proposons de calculer sont définies à partir de l'étude des niveaux de structure hyperfine des spectres atomiques.

1. Niveaux de structure hyperfine de l'atome libre. — L'hamiltonien de structure hyperfine $\mathcal{H}_s$ [équation (1)] est diagonal dans une base formée des fonctions propres du moment angulaire F de l'atome (noyau + électrons). Les niveaux de structure hyperfine correspondant à chaque valeur de F sont donnés par la relation

$$(6) \quad W_F = \langle I J F | \sum_k T_N^{(k)} \otimes T_e^{(k)} | I J F \rangle = \sum_k M(I J F k) A_k(J J),$$

où I et J sont les nombres quantiques associés au moment angulaire total du noyau et des électrons respectivement. Nous avons posé

$$(7) \quad M(I J F k) = (-1)^{I+J-F} U(I J I J; F k) \times \\ \times \frac{[(2J-k)! (2J-k+1)!]^{1/2} [(2I-k)! (2I+k+1)!]^{1/2}}{(2J)! (2I)!},$$

où $U(I J I J; F k)$ désigne un coefficient de Racah [28], et

$$(8) \quad A_k(J J) = \langle I I | T_N^{(k)} | I I \rangle \langle J J | T_e^{(k)} | J J \rangle.$$

Par définition $A_k(J J)$ [équation (8)] est l'expression générale de la constante de structure hyperfine d'ordre 2^k pour un état $I, M_I = I$ du noyau et $J, M_J = J$ des électrons.

Si on se limite aux termes d'ordre $k = 2$, en explicitant les valeurs des coefficients $M(I J F k)$ [équation (7)] et en introduisant les définitions habituelles des constantes considérées par les expérimentateurs :

$$(9) \quad a = A_1/I J, \quad b = 4 A_2,$$

on obtient

$$W_F = \frac{1}{2} a \{ F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) \} + \\ + b \left\{ \frac{3}{8} K(K+1) - \frac{1}{2} I J (I+1) (J+1) \right\},$$

où $K = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$.

La distance de deux niveaux voisins de structure hyperfine, déterminée principalement par l'interaction dipolaire magnétique est, en première approximation,

égale à $a F$ (F désignant le plus grand des deux $F_1 = F$, $F_2 = F - 1$). Les règles de sélection sont $\Delta F = 0, \pm 1$, la transition $F = 0 \rightarrow F = 0$ étant interdite.

En présence d'un champ magnétique faible, chaque niveau F se divise en $2F + 1$ niveaux caractérisés par les valeurs du M_F correspondant (effet Zeeman).

2. Niveaux de structure hyperfine en présence d'un champ magnétique appliqué fort. Il est intéressant d'étudier théoriquement les séparations des niveaux dans ce cas, car les valeurs des constantes de structure hyperfine sont très souvent déterminées expérimentalement à partir des spectres de résonance paramagnétique des atomes à l'état gazeux.

Le moment total des électrons J et le spin nucléaire I sont découplés par le champ appliqué ; les niveaux d'énergie sont déterminés par la valeur moyenne de l'hamiltonien de structure hyperfine $\mathcal{H}_S$ et de l'interaction du champ appliqué H_0 avec les moments dipolaires magnétiques $\mathcal{M}_N^{(1)}$ du noyau et $\mathcal{M}_e^{(1)}$ des électrons. L'état du système total est caractérisé par les nombres quantiques $I, J, M_I, M_J, M_F = M_I + M_J$.

En théorie de perturbation du deuxième ordre,

$$W(M_I, M_J) = \langle I J M_I M_J | \mathcal{H}_S - H_0 (\mathcal{M}_e^{(1)} + \mathcal{M}_N^{(1)}) | I J M_I M_J \rangle + \sum_{J' \neq J} \frac{|\langle I J M_I M_J | \mathcal{H}_S - H_0 (\mathcal{M}_e^{(1)} + \mathcal{M}_N^{(1)}) | I J' M_I M_J \rangle|^2}{E_J - E_{J'}};$$

on obtient, en première approximation,

$$W(M_I, M_J) = -\mu_N H_0 \frac{M_I}{I} - \beta_e H_0 \frac{M_J}{J} + a M_I M_J + b (-1)^{I+J-M_I-M_J} \left\{ \frac{4}{(2I-1)I(2J-1)J} \left[3M_I^2 - \frac{1}{2}I(I+1) \right] \left[3M_J^2 - \frac{1}{2}J(J+1) \right] \right\} + \frac{1}{E_J - E_{J-1}} \frac{J^2 - M_J^2}{2J-1} \left\{ -H_0 \langle J, J-1 | \mathcal{M}_e^{(1)} | J-1, J-1 \rangle + a' M_I \right\}^2,$$

en posant

$$(10) \quad a' = \frac{1}{I \sqrt{2J-1}} A_1(J, J-1) = \frac{1}{I(2J-1)} \langle I, I | \mathcal{M}_N^{(1)} | I, I \rangle \langle J, J-1 | T_e^{(1)} | J-1, J-1 \rangle.$$

La précision actuelle des expériences de structure hyperfine permet, dans certains cas, la détermination de la valeur du terme non diagonal a' [équation (10)] qui, nous le verrons dans les cas de l'oxygène et du fluor, est une donnée supplémentaire d'un grand intérêt pour l'étude de la fonction d'onde des électrons.

3. Structure hyperfine en couplage Russell-Saunders (L, S). — Lorsque la fonction d'onde électronique est écrite dans le cadre du couplage (L, S), pour calculer les constantes de structure hyperfine des états J voisins de l'état fondamental et les termes non diagonaux [équation (10)], il est possible de mettre en

évidence dans l'expression de l'élément de matrice $\langle J J' | T_e^{(k)}, J J' \rangle$ [équations (8) et (10)] des quantités ne dépendant que des valeurs données de L et S et obtenues une fois pour toutes pour chaque atome (par exemple, à partir de l'état fondamental).

Le tenseur électronique $T_e^{(1)}$ [équation (4)] est, en fait, la somme de trois tenseurs :

$$(11) \quad \vec{X}_1 = \frac{2 \beta_e}{r^3} \vec{1}$$

donnant la contribution correspondant au champ créé par le mouvement orbital des électrons,

$$(12) \quad \vec{X}_d = \frac{2 \beta_e}{r^3} \left\{ -\vec{s} + \frac{3 \vec{r}(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^2} \right\} = -\frac{2 \beta_e}{r^3} \sqrt{10} [S^{(1)} \otimes C^{(2)}]^{(1)}$$

donnant la contribution correspondant au champ créé par le moment magnétique des électrons et égal au produit de deux tenseurs d'ordres 1 et 2 agissant respectivement sur les coordonnées de spin et angulaires de la fonction d'onde,

$$(13) \quad \vec{X}_c = \frac{16 \pi}{3} \beta_e \delta(\vec{r}) \vec{s}$$

est le terme de contact de Fermi [4].

Introduisant les éléments de matrice réduits de ces trois tenseurs ne dépendant que de L et S ,

$$(14) \quad \begin{aligned} \alpha_1 &= \langle I I | T_N^{(1)} | I I \rangle \langle L S | \vec{X}_1 | L S \rangle, \\ \alpha_d &= \langle I I | T_N^{(1)} | I I \rangle \langle L S | \vec{X}_d | L S \rangle, \\ \alpha_c &= \langle I I | T_N^{(1)} | I I \rangle \langle L S | \vec{X}_c | L S \rangle, \end{aligned}$$

l'expression générale de la constante magnétique [équation (8)] ou du terme non diagonal [équation (10)] s'écrit

$$(15) \quad A_1(J J') = \lambda_1(J J') \alpha_1 + \lambda_d(J J') \alpha_d + \lambda_c(J J') \alpha_c.$$

Les coefficients λ_1 , λ_d et λ_c s'expriment en fonction des coefficients $3j$, $6j$, $9j$ de Wigner [28, 29].

$$\lambda_1(J, J') = (-1)^{L+S+J'+1} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ J' & -J' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & J' & S \\ J & L & 1 \end{Bmatrix},$$

$$(16) \quad \lambda_d(J, J') = \sqrt{3} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ J' & -J' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} S & L & J \\ S & L & J' \\ 1 & 2 & 1 \end{Bmatrix},$$

$$\lambda_c(J, J') = (-1)^{L+S+J'+1} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & J' & 1 \\ J' & -J' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} S & J' & L \\ J & S & 1 \end{Bmatrix}.$$

De même, la constante quadrupolaire électrique de structure hyperfine s'écrit

$$(17) \quad A_2(J, J') = \lambda_Q(J, J') \alpha_Q,$$

en posant

$$(18) \quad \alpha_Q = \langle I I | Q^{(2)} | I I \rangle \langle L \| -\frac{e}{r^3} C^2(\theta, \varphi) \| L \rangle,$$

$$(19) \quad \lambda_Q(J, J') = (-1)^{L+S+J+2} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & J' & 2 \\ J' & -J' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & J' & S \\ J & L & 2 \end{Bmatrix}.$$

Les valeurs moyennes des opérateurs $\hat{X}$ [équations (11), (12), (13)] et $T_e^{(2)}$ [équation (5)] étant obtenues pour un état quelconque (J, J') , il suffit de calculer les coefficients λ [équations (16) et (19)] pour obtenir les quantités α [équations (14) et (18)], puis les constantes de structure hyperfine des autres états.

Les constantes dipolaires magnétiques de structure hyperfine déterminées par les expérimentateurs, nous le rappelons, sont :

$$(20) \quad a(J) = \frac{1}{IJ} A_1(J, J), \quad a'(J) = -\frac{1}{I \sqrt{2J-1}} A_1(J, J-1).$$

La constante quadrupolaire électrique s'écrit

$$(21) \quad b(J) = 4 A_2(J, J) = -e Q_N \langle J J | \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} | J J \rangle.$$

Dans le cadre du couplage (L, S) pour chaque atome la détermination d'une seule fonction d'onde, celle par exemple de l'état fondamental des électrons, est nécessaire.

Il est intéressant de distinguer les contributions des trois tenseurs $\hat{X}_c$, $\hat{X}_l$, $\hat{X}_d$ à la constante dipolaire magnétique de structure hyperfine $a(J)$ de l'état fondamental de chaque atome ; nous les notons respectivement a_s , a_l et a_d . La contribution du terme de contact de Fermi a_s est donnée en totalité par les orbitales s ($l=0$) et les contributions a_l et a_d sont données par les orbitales p ($l=1$) dont nous notons la contribution totale $a_p = a_l + a_d$. Nous montrerons qu'il est possible de déterminer les valeurs de ces différentes contributions à partir des données expérimentales connues et des valeurs des coefficients λ [équation (16)].

11. Principales méthodes de détermination de la fonction d'onde des électrons et leur application au calcul des constantes de structure hyperfine

1. La méthode de Hartree-Fock classique. Dans le cadre de la mécanique ondulatoire non relativiste ⁽²⁾, l'une des méthodes les plus systématiques de détermination de la fonction d'onde électronique, solution approchée de l'équation de Schrödinger limitée aux termes d'énergie cinétique et d'interaction électrostatique du système, est la méthode de Hartree-Fock [24, 25] :

1° la fonction d'onde du système est un déterminant de Slater (ou une combinaison linéaire de déterminants) bâti sur des fonctions des coordonnées et de spin d'un seul électron, ou spinorbitales ;

⁽²⁾ Les effets relativistes sont négligeables dans le cas des atomes que nous considérons [9] ($Z < 40$).

2° elle vérifie les conditions requises de symétrie de l'état considéré ;

3° les spinorbitales sont déterminées par le principe des variations, c'est-à-dire en écrivant que l'énergie du système, calculée avec la fonction d'onde considérée, est stationnaire pour toute variation des spinorbitales compatible avec leur orthonormalité.

Dans le cas du couplage Russell-Saunders (L, S), chaque spinorbitale est le produit d'une fonction des coordonnées d'espace, ou orbitale $\varphi_i(\vec{r})$ et d'une fonction de spin (s, m_s) et est caractérisée par les nombres quantiques (n, l, m_l, m_s). Pour simplifier l'écriture, nous notons les spinorbitales de spin $m_s = \pm 1/2$, $\varphi_i = \varphi_i(\vec{r}) (+ 1/2)$ et $\bar{\varphi}_i = \varphi_i(\vec{r}) (- 1/2)$, l'indice i représentant ici l'ensemble des nombres quantiques (n, l, m_l) définissant la symétrie de chaque orbitale.

Rappelons que la méthode de Hartree-Fock classique repose sur l'hypothèse supplémentaire que des spinorbitales d'un même état (n, l) et ayant, soit des m_s , soit des m_l différents, ont même partie radiale, c'est-à-dire même dépendance en r . En particulier, chaque orbitale $\varphi(n, l, m_l)$ peut être doublement occupée, c'est-à-dire associée à une fonction de spin, soit $m_s = 1/2$, soit $m_s = - 1/2$.

Lorsque les constantes de structure hyperfine dipolaires magnétiques [équation (20)] sont calculées avec une fonction d'onde de ce type dont les orbitales s ($l = 0$) sont toutes doublement occupées, on vérifie facilement que la valeur a_s de la contribution du terme de contact de Fermi [équation (13)] de l'interaction de structure hyperfine est nulle. Il est bien connu, dans le cas particulier des atomes ou ions paramagnétiques, tels que l'azote ^{14}N dans son état fondamental $^4\text{S}_{3/2}$, que ce résultat est en contradiction avec l'expérience [$a(^{14}\text{N}) = a_s(^{14}\text{N}) = 10,45$ MHz]. Nous montrerons également, dans les cas de l'oxygène et du fluor, que les valeurs théoriques nulles des termes de Fermi obtenues par la méthode de Hartree-Fock classique sont en contradiction avec les données expérimentales déterminées récemment pour plusieurs états de chacun de ces atomes. C'est essentiellement pour éviter cette difficulté que sont utilisées pour le calcul des constantes de structure hyperfine les différentes méthodes que nous allons considérer.

2. La méthode de Hartree-Fock généralisée approchée (I). Elle est le plus souvent appelée méthode « unrestricted Hartree-Fock » [15 à 20]. Elle consiste à attribuer dans l'expression de la fonction d'onde des parties radiales distinctes aux spinorbitales de mêmes nombres quantiques (n, l, m_l) ayant des projections de spin m_s différentes. Nous introduisons, dans ce travail, des fonctions d'onde d'un type plus général lorsque certaines orbitales d'un même état (n, l) de la fonction d'onde de Hartree-Fock classique sont à la fois doublement et simplement occupées (cas des orbitales p de l'oxygène et du fluor dans leur état fondamental) en supposant que les parties radiales de ces spinorbitales sont distinctes, non seulement suivant la valeur de m_s , mais aussi suivant la valeur de la projection du moment orbital m_l .

Soit, tout d'abord, le cas simple où la fonction d'onde de Hartree-Fock classique est un seul déterminant correspondant à un état de multiplicité maximum, c'est-à-dire où toutes les spinorbitales simplement occupées ont une projection de spin $m_s = + 1/2$ (cas de l'état fondamental des atomes que nous étudions). Considé-

rant les spinorbitales d'un même état (n, l) , nous supposons dans tous les cas les parties radiales des spinorbitales « généralisées » différentes, par définition, suivant que $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$ et nous distinguons quatre fonctions d'onde généralisées (I).

TYPE (Ia). — C'est la seule distinction introduite : deux types différents de parties radiales sont donc introduits pour les spinorbitales généralisées de chaque état (n, l) .

TYPE (Ib). — Trois types distincts de parties radiales sont introduits car, en plus de la distinction (a), les parties radiales des spinorbitales ($m_s = +1/2$) initialement simplement occupées sont supposées distinctes de celles initialement doublement occupées.

TYPE (Ic). — Plusieurs types de parties radiales sont encore introduits (trois dans le cas particulier des orbitales $p, l = 1$) car, en plus de la distinction (a), les parties radiales des spinorbitales de même m_s sont supposées différentes entre elles suivant que les valeurs absolues m_l de la projection du moment orbital sont distinctes ou non, ce qui revient à les différencier suivant la valeur de leur énergie d'échange avec les autres orbitales du même état.

TYPE (Id). — Toutes les parties radiales des spinorbitales généralisées sont supposées distinctes.

A titre d'exemple, considérons le cas de l'état fondamental de l'oxygène dont la fonction d'onde de Hartree-Fock classique s'écrit

$$(22) \quad \Psi_0 = \text{dét.} \mid 1s \overline{1s} 2s \overline{2s} 2p_+ \overline{2p_+} 2p_- \overline{2p_-} \mid .$$

Les quatre fonctions d'onde généralisées approchées (I) sont :

$$(23) \quad \begin{aligned} \Psi_I^{(a)} &= \text{dét.} \mid 1s \uparrow \overline{1s} \downarrow 2s \uparrow \overline{2s} \downarrow 2p \uparrow_+ \overline{2p} \downarrow_+ 2p \uparrow_- \overline{2p} \downarrow_0 \mid \\ \Psi_I^{(b)} &= \text{dét.} \mid 1s \uparrow \overline{1s} \downarrow 2s \uparrow \overline{2s} \downarrow 2p \uparrow_+ \overline{2p} \downarrow_+ 2p_- \overline{2p_0} \mid \\ \Psi_I^{(c)} &= \text{dét.} \mid 1s \uparrow \overline{1s} \downarrow 2s \uparrow \overline{2s} \downarrow 2p \uparrow_+ \overline{2p} \downarrow_+ 2p \uparrow_- \overline{2p_0} \mid \\ \Psi_I^{(d)} &= \text{dét.} \mid 1s \uparrow \overline{1s} \downarrow 2s \uparrow \overline{2s} \downarrow 2p \uparrow_+ \overline{2p} \downarrow_+ 2p_- \overline{2p'_0} \mid, \end{aligned}$$

où les orbitales notées $2p \uparrow, 2p \downarrow, 2p, 2p'$ ont des parties radiales différentes.

Remarquons que si les orbitales de chaque état (n, l) de la fonction d'onde de Hartree-Fock classique sont toutes, soit doublement occupées, soit simplement occupées, seule existe la fonction d'onde généralisée (Ia) [cas de l'état fondamental des atomes d'azote ^{14}N et de bore ^{11}B].

Il est facile de vérifier que lorsque l'utilisation de fonctions d'onde de Hartree-Fock classiques ne comportant que des orbitales s doublement occupées donne une contribution nulle, en contradiction avec l'expérience, du terme de contact de Fermi a_s à la constante magnétique de structure hyperfine, l'utilisation de fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées (I) permet d'obtenir des valeurs non nulles. Dans le cas de l'état fondamental des atomes que nous étudions, nous obtenons l'expression commune de cette contribution

$$(24) \quad a_s^{(I)} = \frac{8\pi}{3} \mu_N \frac{1}{2} \{ (1s\uparrow)^2 - (1s\downarrow)^2 + (2s\uparrow)^2 - (2s\downarrow)^2 \},$$

où $(1s\uparrow)$, $(2s\uparrow)$, ... désignent les valeurs au noyau ($r = 0$) des orbitales $1s\uparrow$, $2s\uparrow$, ... En ce qui concerne les contributions des autres termes de l'interaction aux constantes de structure hyperfine, leur expression dépend de l'atome considéré et aussi du choix (a), (b), (c) ou (d) du type de la fonction d'onde (I). Les expressions de ces contributions, dans les cas des atomes ^{17}O et ^{19}F sont indiquées dans les tableaux I et II [voir à l'appendice III les fonctions d'onde (I) de l'état fondamental des atomes étudiés].

TABLEAU I. — Contribution des orbitales p aux constantes de structure hyperfine dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique de ^{17}O .

	$a_1^{(3)}$	$a_d^{(3)}$	$a_p^{(3)}$	$b^{(3)}$
Hartree-Fock classique	$\langle p r^{-3} p \rangle$	$\frac{1}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$\frac{6}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$
généralisée (Ia)	$\langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{1}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{6}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$
généralisée (Ib)	$\langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{1}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{6}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$
	$+\langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$	$-\frac{1}{5} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$	$+\frac{4}{5} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$
	$-\langle p r^{-3} p \rangle$	$+\frac{1}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$-\frac{4}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$+\frac{2}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$
généralisée (Ic)		$\frac{1}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{6}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$
	$\langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$	$-\frac{4}{5} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$
		$+\frac{2}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$+\frac{2}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$+\frac{4}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$
généralisée (IIa)	$\langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{1}{10} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{11}{10} \langle p\downarrow r^{-3} p\downarrow \rangle$	$\frac{2}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$
		$\frac{1}{10} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$	$+\frac{1}{10} \langle p\uparrow r^{-3} p\uparrow \rangle$	

(3) Les valeurs a sont indiquées au facteur $2\beta_e \mu_N / I J$ près et les valeurs de b au facteur $-e Q_N$ près.

TABLEAU II. — Contribution des orbitales p à la constante dipolaire magnétique de ^{19}F

	a_1 ⁽⁴⁾	a_d ⁽⁴⁾	a_p ⁽⁴⁾
Hartree-Fock classique	$\langle p r^{-3} p \rangle$	$\frac{1}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$\frac{4}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$
généralisée (Ia)	$\langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$	$-\frac{1}{5} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$	$\frac{4}{5} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$
généralisée (Ib)	$\langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$	$-\frac{1}{5} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$	$\frac{4}{5} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$
	$+\langle p \uparrow r^{-3} p \uparrow \rangle$	$\frac{1}{5} \langle p \uparrow r^{-3} p \uparrow \rangle$	$\frac{6}{5} \langle p \uparrow r^{-3} p \uparrow \rangle$
	$\langle p r^{-3} p \rangle$	$\frac{1}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$\frac{6}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$
généralisée (Ic)		$-\frac{1}{5} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$	$\frac{4}{5} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$
	$\langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p \uparrow r^{-3} p \uparrow \rangle$	$-\frac{2}{5} \langle p \uparrow r^{-3} p \uparrow \rangle$
		$\frac{2}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$	$\frac{2}{5} \langle p r^{-3} p \rangle$
généralisée (IIa)		$-\frac{1}{15} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$	$\frac{14}{15} \langle p \downarrow r^{-3} p \downarrow \rangle$
		$\frac{2}{15} \langle p \uparrow r^{-3} p \uparrow \rangle$	$\frac{2}{15} \langle p \uparrow r^{-3} p \uparrow \rangle$
	$\langle p r^{-3} p \rangle$		

Lorsque l'état des électrons est quelconque, la fonction d'onde de Hartree-Fock classique est, en général, une combinaison linéaire de déterminants et on se heurte à d'importantes difficultés de définition de la fonction d'onde généralisée (I) auxquelles s'ajoutent les difficultés supplémentaires de non-orthogonalité des spinorbitales généralisées. Cependant, la critique la plus importante faite à cette méthode [19, 20] est que la fonction d'onde généralisée (I) n'est pas fonction propre du spin total S^2 des électrons, ni dans les cas (b), (c) et (d) fonction propre du moment orbital total L^2 . Comme autre conséquence, la validité du calcul des constantes de structure hyperfine des états J voisins de l'état fondamental et des termes non diagonaux [équation (10)] est discutable.

3. **La méthode de Hartree-Fock généralisée approchée (II).** — La fonction d'onde généralisée (II) est la projection de symétrie correcte (L, S) de la fonction d'onde (I) obtenue par la méthode précédente : cette projection est alors fonction

(4) Les valeurs de a sont indiquées au facteur $2 \beta_e \mu_N / I J$ près.

propre du spin S^2 et du moment orbital total L^2 des électrons. Cependant, la validité de la détermination des spinorbitales généralisées faite en minimisant l'énergie de la fonction (I) avant projection est discutable. D'autre part, la fonction d'onde généralisée (II), obtenue sous la forme d'une combinaison linéaire d'un grand nombre de déterminants bâtis sur des orbitales non orthogonales, est peu maniable. Etant données ces difficultés, nous nous sommes limitée dans ce travail à ne considérer que les fonctions d'onde (II) obtenues par le seul opérateur de projection de spin, c'est-à-dire qui ne sont aussi fonctions propres du moment orbital L^2 que dans le cas (a) du choix des orbitales généralisées. Les fonctions d'onde généralisées des atomes d'azote, de bore, d'oxygène et de fluor que nous utilisons sont données dans l'appendice IV. Moyennant l'introduction de certaines approximations simples pour les recouvrements des orbitales généralisées, nous obtenons l'expression générale de la constante $a_s^{(II)}$ de structure hyperfine des atomes étudiés :

$$(25) \quad a_s^{(II)} = K \frac{8\pi}{3} \mu_N \frac{1}{2} \{ (1s\uparrow)^2 - (1s\downarrow)^2 + (2s\uparrow)^2 - (2s\downarrow)^2 \} = K a_s^{(I)}.$$

Autrement dit, les valeurs de a_s [équation (25)] obtenues par la méthode (II) sont proportionnelles à celles obtenues par la méthode généralisée (I) [équation (24)]. Les valeurs K du facteur de proportionnalité sont respectivement 3/5, 1/3, 1/2, 1/3 dans les cas de ^{14}N , ^{11}B , ^{17}O , ^{19}F (voir appendice V).

L'expression des contributions des autres termes [équations (11) et (12)] de l'interaction aux constantes de structure hyperfine dépend de l'atome considéré et aussi du choix (a), (b), (c) ou (d) des parties radiales des orbitales généralisées ; elle est indiquée dans les tableaux I et II pour le cas particulier d'une fonction d'onde généralisée (II) de type (a).

4. La méthode « extended Hartree-Fock » ou méthode de Hartree-Fock généralisée. — Une méthode rigoureuse consisterait à utiliser une fonction d'onde du type précédent (II), fonction propre de S^2 et L^2 , mais dont la détermination des orbitales généralisées serait faite par minimisation de l'énergie calculée avec la fonction (II) elle-même. C'est à cette fonction que nous réservons le nom de fonction d'onde de Hartree-Fock généralisée que les techniques actuelles de calcul ne permettent pas encore de déterminer. Remarquons que, de même que pour les méthodes approchées (I) et (II) précédentes, plusieurs fonctions d'onde généralisées sont possibles suivant le choix (a), (b), (c) ou (d) des parties radiales des orbitales généralisées (5). Nous montrons qu'une première approximation de ces fonctions est donnée par certaines fonctions d'onde d'interaction de configurations.

5. Correspondance entre la méthode de Hartree-Fock généralisée et la méthode d'interaction de configurations. Considérons le cas d'un état électronique de multiplicité maximum $M_s = S$. Etant donnée la fonction de Hartree-Fock usuelle

(5) C'est la fonction d'onde de Hartree-Fock généralisée (a) qui est surtout considérée par P. O. Löwdin [26] sous le nom de « extended Hartree-Fock ».

$$(26) \quad \Psi_0 = \text{dét.} \mid \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_p \bar{\varphi}_p \varphi_{p+1} \dots \varphi_{p+q} \mid ,$$

la fonction d'onde de Hartree-Fock généralisée correspondante est de la forme

$$(27) \quad \Psi = N \Omega \text{dét.} \mid \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_p \bar{\Phi}_p \chi_{p+1} \dots \chi_{p+q} \mid ,$$

où N est une constante de normalisation et Ω désigne l'opérateur de projection de spin et de moment orbital assurant à Ψ les propriétés de symétrie voulue (L, S). En supposant que les orbitales généralisées Φ, ψ et χ sont assez peu différentes des orbitales de Hartree-Fock φ et en complétant la suite des φ pour chaque valeur de l donnée par des fonctions φ_{p+q+k} afin de former une suite orthonormale complète, on peut écrire

$$(28) \quad \begin{aligned} \Phi_i(m_i) &= \varphi_i(m_i) + \sum_{k \neq i} \lambda_{ik}(m_i) \varphi_k(m_i) , \\ \psi_i(m_i) &= \varphi_i(m_i) + \sum_{k \neq i} \bar{\lambda}_{ik}(m_i) \varphi_k(m_i) , \\ \chi_j(m_j) &= \varphi_j(m_j) + \sum_{k \neq j} \mu_{jk}(m_j) \varphi_k(m_j) . \end{aligned}$$

Nous avons explicité ici les valeurs de la projection m_i (ou m_j) du moment orbital l afin de bien mettre en évidence que chaque orbitale généralisée Φ, ψ ou χ est une combinaison linéaire d'orbitales de Hartree $\varphi_i, \varphi_k, \dots$ de mêmes valeurs de nombres quantiques (l, m), autrement dit de même partie angulaire. Dans ces conditions, la détermination des orbitales généralisées se ramène au calcul des coefficients λ , et μ par la condition du minimum de l'énergie $\delta \langle \Psi \mid \mathcal{H} - E \mid \Psi \rangle = 0$, $\mathcal{H}$ désignant l'hamiltonien du système limité aux termes d'énergie cinétique et d'interaction électrostatique et E l'énergie correspondante.

En première approximation, c'est-à-dire si on se borne à un calcul du premier ordre en λ et μ , les orbitales généralisées sont orthonormales et nous obtenons l'expression approchée de la fonction d'onde généralisée

$$(29) \quad \Psi = \{ \Psi_0 + \sum_{i,j,k} (\lambda_{ik} \Omega \psi_{ik} + \bar{\lambda}_{ik} \Omega \bar{\psi}_{ik} + \mu_{jk} \Omega \psi_{jk}) \} .$$

Les déterminants

$$(30) \quad \begin{aligned} \psi_{ik} &= \text{dét.} \mid \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_k \bar{\varphi}_i \dots \varphi_p \bar{\varphi}_p \varphi_{p+1} \dots \varphi_{p+j} \dots \varphi_{p+q} \mid , \\ \bar{\psi}_{ik} &= \text{dét.} \mid \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_i \bar{\varphi}_k \dots \varphi_p \bar{\varphi}_p \varphi_{p+1} \dots \varphi_{p+j} \dots \varphi_{p+q} \mid , \\ \psi_{jk} &= \text{dét.} \mid \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_p \bar{\varphi}_p \varphi_{p+1} \dots \varphi_k \dots \varphi_{p+q} \mid \end{aligned}$$

sont obtenus en remplaçant respectivement dans Ψ_0 les spinorbitales $\varphi_i, \bar{\varphi}_i$ ou $\bar{\varphi}_j$ par une orbitale φ_k qui n'en diffère que par sa partie radiale.

L'opérateur de projection Ω est le produit d'un opérateur de projection de spin Ω_s assurant la symétrie de spin ($S = M_s = q/2$) correcte et d'un opérateur de projection du moment orbital Ω_L . Remarquons que $\Omega_s \psi_{jk} = \psi_{jk}$. D'autre part, il est possible d'expliciter les fonctions $\Omega_s \psi_{ik}$ et $\Omega_s \bar{\psi}_{ik}$ en introduisant les fonctions propres U_{ik}, V_{ik} de S^2 de la configuration $(\varphi_i)^2 \dots \varphi_i \varphi_k \dots (\varphi_p)^2 \varphi_{p+1} \dots \varphi_{p+q}$ pour la valeur $S = M_s = q/2$.

Nous obtenons (cf. appendice VI)

$$(31 a) \quad \Omega_s \psi_{ik} = \frac{1}{\sqrt{2}} U_{ik} - \frac{q}{2} \sqrt{\frac{2}{q^2 + 2q}} V_{ik} ,$$

$$(31b) \quad \Omega_s \bar{\psi}_{ik} = \frac{1}{\sqrt{2}} U_{ik} + \frac{q}{2} \sqrt{\frac{2}{q^2 + 2q}} V_{ik}.$$

La fonction d'onde généralisée s'écrit finalement

$$\Psi = \{ \Psi_0 + \sum_{i,j,k} (\alpha_{ik} \Omega_L U_{ik} + \beta_{ik} \Omega_L V_{ik} + \mu_{jk} \Omega_L \psi_{jk}) \}$$

en posant :

$$(32) \quad \alpha_{ik} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_{ik} + \bar{\lambda}_{ik}), \quad \beta_{ik} = -\frac{q}{2} \sqrt{\frac{2}{q^2 + 2q}} (\lambda_{ik} - \bar{\lambda}_{ik}).$$

A) Dans le cas particulier où les orbitales de chaque état (n, l) de la fonction de Hartree-Fock sont toutes, soit doublement occupées, soit simplement occupées, on a les relations

$$\Omega_L U_{ik} = U_{ik}, \quad \Omega_L V_{ik} = V_{ik}.$$

La fonction d'onde généralisée [équation (29)] s'écrit

$$(33) \quad \Psi = \{ \Psi_0 + \sum_{k,l} (\alpha_{ik} U_{ik} + \beta_{ik} V_{ik}) + \sum_{l,j} \mu_{jl} \psi_{jl} \};$$

autrement dit, elle est équivalente à une fonction d'onde d'interaction de configurations comportant les fonctions monoexcitées U_{ik} , V_{ik} et ψ_{jl} correspondant à toutes les monoexcitations $\varphi_l \rightarrow \varphi_k$ et $\varphi_{p+j} \rightarrow \varphi_l$ possibles. C'est, par exemple, le cas des atomes de bore ou d'azote dont les fonctions d'onde de Hartree-Fock ne comportent que des orbitales doublement occupées s ($l = 0$) et des orbitales p ($l = 1$) simplement occupées ; une première approximation de la fonction d'onde généralisée est donnée par une fonction d'onde d'interaction de configurations comportant toutes les fonctions monoexcitées s et p (voir appendices VI et VII).

B) Dans le cas général où certaines orbitales φ de la fonction d'onde de Hartree-Fock classique sont, à la fois doublement et simplement occupées, les fonctions U_{ik} , V_{ik} , ψ_{jk} correspondantes ne sont pas fonctions propres du moment orbital total des électrons L^2 . Il est nécessaire d'introduire les fonctions propres de S^2 et L^2 , soit $X_r(k)$, de symétrie correcte ($L, M_L = L, M_S = S$) de chaque configuration monoexcitée $\varphi_l \rightarrow \varphi_k$; $\Omega \psi_{ik}$, $\Omega \bar{\psi}_{ik}$ et $\Omega \psi_{jk}$ sont des combinaisons linéaires des $X_r(k)$, mais la correspondance entre les coefficients d'interaction de configurations et les coefficients λ_{ik} , $\bar{\lambda}_{ik}$ et μ_{jk} définissant les orbitales généralisées n'est plus nécessairement biunivoque. Considérons, par exemple, le cas de l'oxygène.

La fonction de Hartree-Fock classique pour l'état fondamental est

$$\Psi_0 = \det. | 1s \bar{1s} 2s \bar{2s} 2p_+ \bar{2p}_+ 2p_- \bar{2p}_- |.$$

La fonction d'onde généralisée (d) s'écrit

$$(34) \quad \Psi^{(d)} = N \Omega \det. | 1s \uparrow \bar{1s} \downarrow 2s \uparrow \bar{2s} \downarrow 2p \uparrow_+ \bar{2p} \downarrow_+ 2p' \downarrow - 2p''_0 |$$

et nous posons, en première approximation,

$$(35) \quad \begin{aligned} 2p \uparrow_+ &= 2p_+ + \sum_n \lambda_{n+} n p_+, & 2p \downarrow_+ &= 2p_+ + \sum_n \bar{\lambda}_{n+} n p_+, \\ 2p' \downarrow &= 2p_- + \sum_n \mu_{n-} n p_-, & 2p''_0 &= 2p_0 + \sum_n \mu_{n0} n p_0. \end{aligned}$$

Introduisant la base complète $X_r(n)$ [$r = 1, 2, 3$] orthonormale, pour chaque configuration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3 (np)$ [voir appendice VII], les relations définissant la correspondance entre les coefficients d'interaction de configuration $\gamma_r(n)$ [$r = 1, 2, 3$] et les paramètres λ_n et μ_n déterminant les orbitales généralisées [équation (35)] sont :

$$\begin{aligned} \gamma_1(n) &= -\frac{1}{2} \{ \lambda_{n+} + \bar{\lambda}_{n+} + \mu_{n0} + \mu_{n-} \}, \\ (36) \quad \gamma_2(n) &= \frac{1}{10\sqrt{2}} \{ -10 \bar{\lambda}_{n+} + 5 \mu_{n0} + 5 \mu_{n-} \}, \\ \gamma_3(n) &= \frac{1}{2\sqrt{10}} \{ 2 \lambda_{n+} + \mu_{n0} - 3 \mu_{n-} \}, \end{aligned}$$

A) Pour $\lambda = \bar{\lambda} = \mu_0 = \mu_-$, les orbitales généralisées vérifient les conditions d'autocohérence des orbitales de Hartree-Fock $\gamma_1 = 0$ d'après le théorème de Brillouin et, de plus, nous obtenons $\gamma_2 = \gamma_3 = 0$. La fonction d'onde d'interaction de configurations se réduit évidemment à la fonction de Hartree Ψ_0 .

B) L'approximation de la fonction d'onde généralisée (a) est obtenue en posant $\lambda = \mu_0 = \mu_- = \lambda_1$ et $\bar{\lambda} = \lambda_2$. On obtient alors $\gamma_3 = 0$. La fonction d'onde généralisée (a) est donc équivalente en première approximation à une fonction d'onde d'interaction de configurations comportant, outre les configurations monoexcitées s , les fonctions $X_1(n)$, $X_2(n)$ correspondant à chaque monoexcitation $2p \rightarrow np$. Si, de plus, les orbitales de départ $2p$ sont supposées autocohérentes $\gamma_1 = 0$ et les coefficients déterminant les orbitales généralisées p vérifient la relation $\lambda = \mu_- = \mu_0 = -\bar{\lambda}/3 = \gamma_2/4\sqrt{2}$. Remarquons que les orbitales généralisées $p_{\uparrow+}$ et $p_{\downarrow+}$ obtenues ne sont pas symétriques par rapport à l'orbitale de Hartree doublement occupée $2p_+$ initiale [équation (35)].

C) L'approximation de la fonction d'onde généralisée (b) est obtenue en posant $\lambda = \lambda_1$, $\bar{\lambda} = \lambda_2$, $\mu_- = \mu_0 = \mu$. Les relations (36) montrent alors que la fonction d'onde d'interaction de configurations correspondante doit comporter la base complète des $X_r(n)$ [$r = 1, 2, 3$]. Si, de plus, les orbitales de départ $2p$ sont autocohérentes, les coefficients déterminant les orbitales généralisées [équations (35)] vérifient la relation $\mu = -(\lambda + \bar{\lambda})/2$.

D) L'approximation de la fonction d'onde généralisée (c) est obtenue en posant $\lambda = \mu_- = \lambda_1$, $\bar{\lambda} = \lambda_2$, $\mu_0 = \mu$. De même que pour la fonction généralisée (b), les relations (36) montrent que la fonction d'onde généralisée (c) est équivalente, en première approximation, à une fonction d'onde d'interaction de configurations comportant la base complète des $X_r(n)$ [$r = 1, 2, 3$]. Les coefficients des orbitales généralisées [équation (35)] obtenues à partir d'orbitales autocohérentes vérifient dans ce cas la relation $2\lambda + \bar{\lambda} + \mu = 0$.

E) La donnée des trois coefficients d'interaction de configurations γ_r ($r = 1, 2, 3$) ne permet pas la détermination de quatre coefficients λ , $\bar{\lambda}$, μ_0 , μ_- distincts, autrement dit il n'est pas possible de déterminer, en première approximation, une

équivalence entre une fonction d'onde d'interaction de configurations et une fonction d'onde généralisée (d) bâtie sur des orbitales dont les parties radiales sont toutes distinctes. Une deuxième itération à partir d'une fonction d'onde généralisée (a), (b) ou (c), c'est-à-dire à partir d'orbitales déjà distinctes, serait nécessaire mais présente d'importantes difficultés de calcul.

Des résultats analogues sont obtenus dans le cas du fluor. Les fonctions d'onde monoexcitées p utilisées sont indiquées dans l'appendice VII.

En résumé, nous avons montré qu'il existe une correspondance simple en première approximation, entre chaque fonction d'onde généralisée (a), (b) ou (c) et une fonction d'onde d'interaction de configurations.

La fonction d'onde généralisée (a) correspond à une fonction d'onde d'interaction de configurations comportant, outre les fonctions monoexcitées s , une fonction monoexcitée p , $X_1(n)$ dans les cas de l'azote et du bore et deux fonctions monoexcitées p , $X_1(n)$ et $X_2(n)$ dans les cas de l'oxygène et du fluor.

Les fonctions d'onde généralisées (b) et (c) de l'oxygène et du fluor sont équivalentes à une fonction d'onde d'interaction de configurations comportant, outre les fonctions monoexcitées s , la base complète des trois fonctions $X_r(n)$ [$r = 1, 2, 3$].

Il n'est pas possible d'obtenir une approximation de la fonction d'onde généralisée (d) par la méthode d'interaction de configurations considérée.

Dans ce travail, nous nous limitons à l'étude, par la méthode d'interaction de configurations, d'une première approximation des fonctions d'onde généralisées (a), (b) et (c).

III. Calcul des constantes de structure hyperfine

1. **Considérations générales.** 1. *Méthode de calcul.* - Les constantes de structure hyperfine de chaque atome sont calculées successivement par les méthodes de Hartree-Fock généralisées approchées (I) et (II) et par la méthode d'interaction de configurations. Dans tous les cas, la fonction d'onde des électrons est, soit un déterminant (méthode I), soit une combinaison linéaire de déterminants (méthode II et I. C.) bâtis sur des orbitales atomiques autocohérentes ; le calcul des constantes de structure hyperfine se ramène à celui d'éléments de matrice entre orbitales s et p , des opérateurs monoélectroniques $\hat{X}$ [équations (11), (12) et (13)] et $T_e^{(2)}$ [équation (5)]. Les relations utilisées sont indiquées dans l'appendice II. Les constantes des états J voisins de l'état fondamental et les termes non diagonaux [équation (10)] sont obtenus, dans le cadre du couplage (L, S), à partir des valeurs moyennes des opérateurs $\hat{X}$ et $T_e^{(2)}$ correspondant à l'état fondamental de chaque atome en utilisant la méthode générale exposée dans la première partie de ce travail (voir § I. 3). Les valeurs des coefficients λ [équation (16)] obtenues à partir des valeurs numériques [30] des coefficients 3j, 6j, 9j de Wigner pour les cas particuliers d'un état 2P (cas du bore et du fluor) et d'un état 3P (cas de l'oxygène) sont indiquées dans les tableaux III et IV. La diagonalisation des matrices d'interaction de configurations est effectuée sur calculatrice IBM 704.

TABLEAU III. — Valeurs des coefficients λ d'un état 2P

J	J'	$\lambda_1(J, J')$	$\lambda_d(J, J')$	$\lambda_c(J, J')$
3 2	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{15\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{18}$	$-\frac{2}{3\sqrt{3}}$
1 2	1	2	$\frac{\sqrt{2}}{9}$	$-\frac{1}{3\sqrt{6}}$
	2	$3\sqrt{6}$		

TABLEAU IV. — Valeurs des coefficients λ d'un état 3P

J	J'	$\lambda_1(J, J')$	$\lambda_d(J, J')$	$\lambda_c(J, J')$	$\lambda_Q(J, J')$
2	2	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{15\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{30}}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{15\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{6}}$	
1	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$\frac{1}{6\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{30}}$
	0	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{6\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}$	

2. *Choix des orbitales de base.* — Les résultats obtenus dépendent évidemment, non seulement de la méthode utilisée pour calculer la fonction d'onde, mais aussi du choix des orbitales. Un programme pour calculatrice IBM 704, écrit par R. K. Nesbet et R. E. Watson, nous permet d'obtenir, sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales de Slater, les orbitales généralisées des méthodes (I) et (II),

TABLEAU V. — Importance d'une minimisation de l'énergie par rapport aux paramètres des orbitales de base. Cas de l'azote ^{14}N

	1er calcul	2me calcul	3me calcul	Expérience
Z(1s)	7,7	7,7	7,7	
Z(2s)	2,45	2,275	2,275	
Z(3s)	0,583 3	0,583 3	0,833 3	
a_s (MHz)	10,27	7,89	19,6	10,45 [32 à 37]
E (u. a.)	— 54,262	— 54,280	— 54,298	— 54,627 [31]

de même que les orbitales autocohérentes classiques φ des fonctions d'onde d'interaction de configurations.

A) CHOIX DES ORBITALES s ($l = 0$). — Les orbitales s jouent un rôle essentiel pour la détermination de la forme de la fonction d'onde au voisinage du noyau

TABLEAU VI. — Importance du choix des orbitales s pour le calcul de la contribution du terme de contact de Fermi a_s

	Méthode I. C.		Méthode (I)			Expérience
	(6)	(7)	(6)	(7)	(8)	
<i>Bore</i> ^{11}B	$a(1s)$ (9)	— 25,34	— 29,8	— 45,2	— 45,8	— 43,6
	$a(2s)$ (9)	21,53	15,3	50,3	39,9	51,8
	a_s (MHz)	— 3,8	— 14,5	5,1	— 5,9	8,2
						0,11

	Méthode I. C.		Méthode (Ib)			Expérience
	(10)	(11)	(10)	(11)	(12)	
<i>Oxygène</i> ^{17}O	$a(1s)$	63,1	67	106,8	105,3	100,1
	$a(2s)$	— 74,6	— 47	— 140,9	— 96,6	— 115,5
	a_s (MHz)	— 11,5	20	— 34,1	8,7	— 15,4
						— 17,8 (15)

	Méthode I. C.		Méthode (Ia)		Expérience
	(13)	(14)	(13)	(14)	
<i>Fluor</i> ^{19}F	$a(1s)$	— 368,0	— 366,8	— 685	— 694
	$a(2s)$	357,0	339,4	906	910
	a_s (MHz)	— 11	— 27,4	221	216
					101 (15)

(6) Orbitales minimisées : $Z_1 = 5$, $Z_2 = 1,14$.

(7) Paramètres de Dalgarno [38] : $Z(1s) = 3,946\ 9$; $4,330\ 8$; $7,605$; $Z(2s) = 1,157\ 1$; $2,088\ 7$; $8,682$.

(8) Résultat obtenu par Goodings [20] en utilisant des orbitales numériques.

(9) Nous mettons en évidence les contributions respectives de signes opposés des orbitales généralisées $1s$ et $2s$ dont a_s est la somme algébrique.

(10) Orbitales minimisées : $Z_1 = 7,8$; $Z_2 = 1,9$.

(11) Paramètres de Dalgarno [38] : $Z(1s) = 5,909\ 6$; $7,205\ 2$; $12,523$; $Z(2s) = 1,976\ 4$; $3,674\ 4$; $13,931$; $Z(2p) = 1,410\ 7$; $2,748\ 7$; $5,916\ 9$.

(12) Paramètres de Clementi [41] : $Z(1s) = 7,616$; $13,324\ 3$; $Z(2s) = 1,758\ 2$; $2,562\ 7$; $4,283\ 2$; $5,944\ 5$; $Z(2p) = 1,153\ 6$; $1,796$; $3,437\ 9$; $7,907$.

(13) Orbitales minimisées : $Z_1 = 8,76$; $Z_2 = 2,13$; $Z(2p) = 0,786\ 3$; $1,752$; $3,068$; $5,951$; $Z(3p) = 4,17$.

(14) Paramètres de Karo & Allen [42] : $Z(1s) = 12,187$; $8,189$; $Z(2s) = 14,296$; $4,096$; $2,767$; $1,716$; $Z(3s) = 3,75$; $Z(2p) = 0,786\ 3$; $1,752$; $3,068$; $5,954$; $Z(3p) = 4,17$.

(15) Voir paragraphe III. 2.

et les valeurs obtenues pour la constante dipolaire magnétique de structure hyperfine sont effectivement très sensibles au choix de ces orbitales. Dans ce travail, nous considérons des orbitales autocohérentes s de la forme

$$(37) \quad \varphi_K = e^{-Z_1 r} (a_{1K} + b_{1K} r + c_{1K} r^2) + e^{-Z_2 r} (a_{2K} + b_{2K} r + c_{2K} r^2),$$

où, étant donné chaque couple de valeurs (Z_1, Z_2) , les coefficients a, b, c sont déterminés par les relations d'autocohérence vérifiées par les orbitales φ_K et calculés par le programme de R. K. Nesbet et R. E. Watson. Ce choix a le grand avantage de ne faire dépendre la fonction d'onde que de deux paramètres arbitraires Z_1 et Z_2 ; pour chaque atome une dizaine de calculs correspondant à différentes valeurs de Z_1 et Z_2 permettent de déterminer, par interpolation, les valeurs correspondant au minimum de l'énergie totale. Le cas de l'azote indiqué au tableau V où chaque orbitale φ est choisie sous la forme simple d'une combinaison linéaire de trois orbitales de Slater $1s, 2s, 3s$ illustre bien la nécessité de cette minimisation de l'énergie par rapport aux paramètres [ici $Z(1s), Z(2s), Z(3s)$] déterminant les orbitales de base.

TABLEAU VII. — *Rôle du choix des orbitales p (méthode I. C.)*

		Extension de la base		Introduction d'une orbitale de Slater $3p$		Expérience [43, 44]
		(16)	(17)	(18)	(19)	
Bore ^{11}B	$a(3/2)$ (MHz)	64,16	65,40	66,4	65,6	73,35
	$a(1/2)$ (MHz)	360,84	361,31	358,8	359,6	366,09
	E (u. a.)	— 24,529	— 24,529	— 24,529	— 24,529	— 24,66 [31]
		Extension de la base		Introduction $3p$		Expérience [45 à 47]
		(20)	(21)	(22)		
Oxygène ^{17}O	$a(2)$ (MHz)	— 201,8	— 199,5	— 205,3		— 218,569
	$a'(2)$ (MHz)	— 138,1	— 137,1	— 140,3		— 126,6
	$a(1)$ (MHz)	— 6,8	— 7,3	— 6,4		4,739
	$a'(1)$ (MHz)	— 131,6	— 129,4	— 136,8		— 91,8
	E (u. a.)	— 74,813	— 74,813	— 74,813		— 75,105 [31]

(16) $Z_1 = 5,5$; $Z_2 = 1,2$; $Z(2p) = 0,886\ 2$; 1,394 6; 2,769 2; 7,353 9.

(17) $Z_1 = 5,5$; $Z_2 = 1,2$; $Z(2p) = 0,6$; 1,2; 2,4; 9,6.

(18) $Z_1 = 5$; $Z_2 = 1,14$; $Z(2p) = 0,886\ 2$; 1,394 6; 2,769 2; 7,353 9.

(19) $Z_1 = 5$; $Z_2 = 1,14$; $Z(2p) = 0,886\ 2$; 1,394 6; 2,769 2; 7,353 9; $Z(3p) = 3$.

(20) $Z_1 = 7,8$; $Z_2 = 2$; $Z(2p) = 1,410\ 7$; 2,748 7; 5,916 9.

(21) $Z_1 = 7,8$; $Z_2 = 2$; $Z(2p) = 0,687\ 5$; 1,137 5; 2,275; 4,55; 9,1.

(22) $Z_1 = 7,8$; $Z_2 = 2$; $Z(2p) = 1,110\ 7$; 2,748 7; 5,916 9; $Z(3p) = 3,5$.

Les valeurs des constantes de structure hyperfine obtenues en utilisant des représentations analytiques des orbitales autocohérentes introduites par différents auteurs sont indiquées, à titre de comparaison, avec celles obtenues en utilisant les orbitales minimisées [équation (37)] (voir tableau VI). Les valeurs au noyau des orbitales correspondantes sont indiquées dans l'appendice VIII et les valeurs des paramètres Z_1 et Z_2 des orbitales minimisées comparées aux paramètres des orbitales $1s$ et $2s$ de Slater de chaque atome.

B) CHOIX DES ORBITALES p ($l = 1$). — Plusieurs calculs sont effectués en utilisant différents choix des orbitales de Slater p et de leurs paramètres. Les valeurs obtenues des constantes de structure hyperfine sont peu sensibles à ce choix comme le montrent quelques exemples indiqués dans le tableau VII.

C) PRÉCISION DES CALCULS. — Etant donnée la précision des intégrales atomiques et des orbitales utilisées, nous estimons que l'erreur absolue pour chaque élément de matrice des opérateurs monoélectroniques $\hat{X}$ et $T_e^{(2)}$ est de l'ordre de 1 à $2,10^{-3}$ u. a. L'erreur correspondante sur les valeurs obtenues des constantes de structure hyperfine est de l'ordre de 1 à 10 MHz, suivant l'atome considéré. (Voir les valeurs respectives du facteur numérique $2 \beta_e \mu_N / I$.)

2. Résultats obtenus par les différentes méthodes. — Nous avons calculé les constantes de structure hyperfine des atomes suivants : l'azote ^{14}N dans son état fondamental $^4\text{S}_{3/2}$; le bore ^{11}B dans les états $^2\text{P}_{3/2}$ et $^2\text{P}_{1/2}$; l'oxygène ^{17}O dans les états $^3\text{P}_2$ et $^3\text{P}_1$; le fluor ^{19}F dans les états $^2\text{P}_{3/2}$ et $^2\text{P}_{1/2}$.

Les fonctions d'onde utilisées pour décrire l'état fondamental de ces atomes et calculées successivement par les méthodes de Hartree-Fock généralisées approchées (I) et (II) et par la méthode d'interaction de configurations sont indiquées dans les appendices III à VII.

A) CAS DE L'ATOME D'AZOTE ^{14}N . — Spin nucléaire $I = 1$; configuration fondamentale $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$.

L'état fondamental $^4\text{S}_{3/2}$ des électrons étant à symétrie sphérique ($L = 0$), $a_1 = a_d = 0$. La constante dipolaire magnétique est donnée en totalité par la contribution a_s du terme de contact de Fermi de l'hamiltonien de structure hyperfine et la valeur obtenue par la méthode de Hartree-Fock classique est nulle, en contradiction avec la valeur expérimentale [32] ($a_{\text{exp}} = 10,45$ MHz). Ce cas est particulièrement intéressant pour l'étude de la contribution des orbitales s doublement occupées à la constante dipolaire magnétique de structure hyperfine dans le cadre des différentes méthodes de Hartree-Fock généralisées. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VIII.

Nous constatons que pour un même choix $(^{23})$ des orbitales de base, la valeur la plus satisfaisante est obtenue par la méthode (II) et par la méthode d'interaction de configurations [37] (tableau VIII, colonne 6). Remarquons, d'autre part, que dans le cadre du couplage (L, S), les fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées de ^{14}N sont, de même que la fonction d'onde de Hartree-Fock classique, à symétrie sphérique ($L = 0$) et ne permettent pas de rendre compte de la valeur expérimentale non nulle, quoique très petite [32] ($b_{\text{exp}} = -0,000\,007$ MHz), de

TABLEAU VIII. — Constante de structure hyperfine dipolaire magnétique de ^{14}N

	Hartree-Fock classique	Méthode (I)		Méthode (II) (²³)	Méthode I. C. (²³)	Expérience [32 à 36]
		(²³)	Goodings (²⁴)			
$a(1s)$	0	— 76,4	— 79,8	— 45,8	— 47,4	
$a(2s)$	0	103,9	100,0	62,3	52,9	
a_s (MHz)	0	27,5	20,2	16,5	5,5	10,45
E (u. a)	— 54,401	— 54,402			— 54,410	— 54,627 [31]

la constante quadrupolaire électrique. On peut penser que pour ce cas particulier de l'état fondamental de ^{14}N , l'introduction des interactions spin-orbite et spin-spin des électrons dont il n'est pas tenu compte dans ce travail, serait susceptible d'améliorer sensiblement l'ensemble des résultats de structure hyperfine [35].

B) CAS DU BORE ^{11}B . — Spin nucléaire $I = 3/2$; configuration fondamentale $(1s)^2 (2s)^2 (2p)$.

L'atome de bore est le cas le plus simple où intervient la contribution simultanée d'orbitales s doublement occupées et d'une orbitale p aux constantes de structure hyperfine. Leur calcul par les différentes méthodes de Hartree-Fock généralisées est d'autant plus intéressant que les valeurs expérimentales des constantes magnétiques sont connues, à la fois pour l'état fondamental $^2\text{P}_{3/2}$ et l'état $^2\text{P}_{1/2}$. À partir des valeurs des coefficients λ (voir tableau III) et de la relation $a_d = -a_1/5$ (voir appendice II), nous obtenons les expressions :

$$(38) \quad a(3/2) = a_p + a_s, \quad a(1/2) = 5 a_p - a_s.$$

Ces relations permettent la détermination, à partir des valeurs expérimentales de $a(3/2)$ et $a(1/2)$, des contributions respectives a_s et a_p des orbitales s et p à la constante magnétique de structure hyperfine de l'état fondamental. Les résultats obtenus dans le cadre des différentes méthodes de Hartree-Fock généralisées sont indiqués dans le tableau IX.

Dans le cas du bore, contrairement à celui de l'azote, la contribution totale des orbitales s est négligeable en comparaison de la contribution des orbitales p (voir tableau IX, dernière colonne). Il est évident que dans ce cas où les contributions des orbitales $1s$ et $2s$ doivent sensiblement se compenser, l'utilisation d'une fonction d'onde de Hartree-Fock classique négligeant l'une et l'autre de ces deux contributions conduit à des valeurs de $a(3/2)$ et $a(1/2)$ qui peuvent paraître a priori aussi satisfaisantes que celles obtenues avec les différentes fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées approchées que nous avons considérées ou que celles obtenues par Goodings [20] en utilisant des orbitales généralisées numériques (voir

(²³) Orbitales minimisées : $Z_1 = 7$; $Z_2 = 1,5$; $Z(2p) = 1,22$; 2,44 ; 5,62. La constante numérique $\frac{8\pi}{3} \mu_N \frac{\beta_e}{I} = 143,458 a_0^3$ (MHz).

(²⁴) Résultats obtenus par Goodings [20] en utilisant des orbitales numériques.

CONSTANTES DE STRUCTURE HYPERFINE D'ATOMES LÉGERS

 TABLEAU IX. — Constantes de structure hyperfine de ^{11}B

	Hartree-Fock classique	Méthode (I)		Méthode (II) ⁽²⁵⁾	Méthode I. C. ⁽²⁵⁾	Expérience [43, 44]
		⁽²⁵⁾	⁽²⁶⁾			
a_s (MHz)	0	5,1	8,2	1,7	— 3,8	0,11 ⁽²⁸⁾
a_p (MHz)	70,80	71,25	71,3	71,25	70,8	73,24 ⁽²⁸⁾
$a(3/2)$ (MHz)	70,8	76,35	79,5	73,0	67,0	73,35
$a(1/2)$ (MHz)	354,0	351,2	348,35	354,6	357,8	366,09
Q ⁽²⁷⁾ (10^{-24} cm ²)	0,037	0,037		0,037	0,039	(0,036) ⁽²⁷⁾
E (u. a.)	— 24,528	— 24,529			— 24,529	— 24,66 [31]

tableau IX, colonne 4). On remarque, cependant, que si la précision des méthodes généralisées utilisées n'est pas suffisante pour donner une représentation satisfaisante de la contribution des orbitales s , elle est néanmoins susceptible d'améliorer la représentation de la contribution des orbitales p et l'ensemble des résultats (voir, par exemple, tableau IX, colonne 5).

C) CAS DE L'OXYGÈNE ^{17}O . — Spin nucléaire $I = 5/2$; configuration fondamentale $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$.

L'atome d'oxygène ^{17}O présente une structure électronique plus complexe que les atomes d'azote et de bore : sa fonction d'onde de Hartree-Fock classique comporte à la fois des orbitales s et p doublement occupées. Les valeurs expérimentales des constantes magnétiques $a(2)$, $a'(2)$, $a(1)$ et $a'(1)$ [équations (20)] des états $^3\text{P}_2$ et $^3\text{P}_1$ étant actuellement [48] connues, il est possible de déterminer les valeurs des différentes contributions a_s , a_1 et a_d de ces orbitales à la constante magnétique $a(2)$ de l'état fondamental des électrons. En effet, à partir des valeurs théoriques des coefficients λ (tableau IV), nous obtenons les relations

$$\begin{aligned}
 a(2) &= a_1 + a_d + a_s, & a'(2) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (a_1 + 2 a_d - a_s), \\
 (39) \quad a(1) &= a_1 - 5 a_d + a_s', & a'(1) &= \sqrt{\frac{2}{3}} (2 a_1 - 5 a_d - 2 a_s),
 \end{aligned}$$

qui permettent, aux erreurs expérimentales près, la détermination des valeurs de a_s , a_1 , a_d indiquées dans le tableau X. Remarquons (voir tableau I) que dans

⁽²⁵⁾ Orbitales minimisées : $Z_1 = 5$; $Z_2 = 1,14$; $Z(2p) = 0,878\ 3$; $1,354\ 3$; $2,229\ 6$; $5,366\ 5$.

⁽²⁶⁾ Résultats obtenus par Goodings [20] en utilisant des orbitales numériques. La constante numérique $2\beta_e\mu_N/I = 171,011\ 8\ a_0^3$ (MHz).

⁽²⁷⁾ Les valeurs indiquées du moment quadripolaire électrique Q sont obtenues à partir de la valeur expérimentale $b = 2,695$ MHz et du calcul de la valeur moyenne du tenseur électronique $T_e^{(2)}$ [équation (5)]. Nous indiquons dans la dernière colonne (expérience) la valeur actuellement admise par la plupart des auteurs.

⁽²⁸⁾ Valeurs déduites des valeurs expérimentales, en utilisant les relations (38).

TABLEAU X. — Constantes de structure hyperfine de ^{17}O (29)

	Hartree-Fock classique	Méthode (I)			Méthode (II)	Méthode I. C.		Expérience [48]
		(a)	(b)	(c)	(a)	(a)	(b) ou (c)	
a_1 (MHz)	— 180	— 167,7	— 166,3	— 167,8	— 167,7	— 165,7	— 169,3	— 163 (30)
a_d (Ml z)	— 36	— 33,5	— 33,8	— 34,7	— 35,2	— 34,9	— 35,3	— 37 (30)
a_s (MHz)	0	— 34,1	— 34,1	— 34	— 17	— 11,4	— 11,5	— 18 (30)
$a(2)$ (MHz)	— 216	— 235,3	— 234,2	— 236,5	— 220	— 212	— 216,1	— 218,569
$a'(2)$ (MHz)	— 145	— 115,9	— 115,4	— 117,3	— 127,6	— 129,4	— 131,9	— 126,6
$a(1)$ (MHz)	0	— 34,1	— 31,4	— 28,3	— 8,7	— 2,4	— 3,8	4,739
$a'(1)$ (MHz)	— 147	— 81,2	— 77,9	— 76,8	— 102,4	— 109,4	— 113,1	— 91,8
Q (31) (10^{-24} cm 2)	0,022	— 0,024	— 0,021	— 0,025	— 0,024	— 0,023	— 0,024	(— 0,026 5) (31)
E (u.a.)	74.808	— 74.812	— 74.812	— 74.812		— 74.813	— 74.813	— 75.105 [31]

le cas particulier d'une fonction d'onde de Hartree-Fock classique ou généralisée (Ia) la relation (40) est satisfaite, quelle que soit la détermination des orbitales, et n'est pas compatible avec les équations (39) :

$$(40) \quad a_d = a_1/5.$$

Il apparaît donc, dans le cas de l'oxygène, que l'utilisation des fonctions d'onde généralisées (I) plus élaborées de type (b) ou (c) et généralisées (II) pour lesquelles la relation (40) n'est plus satisfaite (tableau I), est théoriquement susceptible de donner des résultats plus satisfaisants, bien que les valeurs obtenues (tableau X) soient peu sensibles au choix du type (a), (b) ou (c) de la fonction d'onde. De même que dans les cas de l'azote et du bore, une valeur satisfaisante a_s de la contribution des électrons s est donnée par la méthode (II) qui, par contre, donne une moins bonne représentation de la contribution a_1 .

D) CAS DE L'ATOME DE FLUOR ^{19}F . — Spin nucléaire $I = 1/2$; configuration fondamentale $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$.

De même que dans le cas de l'oxygène, la fonction d'onde de Hartree-Fock classique de l'état fondamental des électrons $^2\text{P}_{3/2}$ comporte des orbitales s et p

(29) Les résultats indiqués sont obtenus en utilisant des orbitales minimisées $Z_1 = 7,8$; $Z_2 = 1,9$; $Z(2p) = 1,410\ 7$; $2,748\ 7$; $5,916\ 9$. La constante numérique

$$2\ \mu_N\ \beta_e/I = -72,24938a_0^3\ (\text{MHz}).$$

(30) Valeurs obtenues à partir des relations (39).

(31) Les valeurs du moment quadrupolaire Q indiquées sont obtenues à partir de la valeur expérimentale $b = -10,4$ MHz. Nous indiquons dans la dernière colonne (expérience) la valeur actuellement admise par la plupart des auteurs.

doublement occupées ; nous avons utilisé les différentes fonctions d'onde généralisées de types (a), (b) et (c) [voir appendices III à VII]. Les valeurs des contributions respectives a_s , a_l , a_d des différents termes de l'interaction magnétique hyperfine à la constante $a(3/2)$ de l'état fondamental sont déterminées à partir des valeurs expérimentales connues [48] des constantes $a(3/2)$, $a'(3/2)$, $a(1/2)$ et des valeurs théoriques des coefficients λ (tableau III) par les relations

$$(41) \quad \begin{aligned} a(3/2) &= a_l + a_d + a_s, & a'(3/2) &= -\frac{1}{2} a_l - \frac{5}{4} a_d + a_s, \\ a(1/2) &= 2 a_l - 10 a_d - a_s. \end{aligned}$$

Les résultats obtenus par les différentes méthodes de Hartree-Fock généralisées sont indiquées dans le tableau XI.

Remarquons (voir tableau I) que, de même que dans le cas de l'oxygène, la fonction d'onde généralisée (I) de type (a) du fluor vérifie la relation

$$(42) \quad a_d = -a_l/5,$$

quelle que soit la détermination des orbitales et ne permet pas d'obtenir des solutions compatibles du système (41).

Les fonctions d'onde généralisées (I) de types (b) et (c) et généralisées (II) pour lesquelles la relation (42) n'est plus satisfaite indépendamment de la précision du calcul, sont théoriquement susceptibles de donner des résultats plus satisfaisants. Nous constatons que, de même que dans les cas du bore et de l'oxygène, la meilleure représentation de la contribution du terme de contact de Fermi de l'interaction de structure hyperfine est donnée par la méthode (II).

TABLEAU XI. — Constantes dipolaires magnétiques de structure hyperfine du fluor ^{19}F ⁽³²⁾

	Hartree-Fock classique	Méthode (I)			Méthode (II)	Méthode I. C.		Expérience [48]
		(a)	(b)	(c)	(a)	(a)	(b) ou (c)	
a_l (MHz)	2 536	2 466	2 445	2 467	2 466	2 405	2 505	2 453 ⁽³³⁾
a_d (MHz)	— 507	— 493	— 498	— 511	— 509	— 509	— 513	— 544 ⁽³³⁾
a_s (MHz)	0	221	220	219	74	— 18	— 11	101 ⁽³³⁾
$a(3/2)$ (MHz)	2 029	2 194	2 167	2 175	2 031	1 878	1 981	2 010
$a'(3/2)$ (MHz)	— 634	— 394	— 380	— 376	— 522	— 584	— 622	— 446
$a(1/2)$ (MHz)	10 148	9 643	9 646	9 828	9 952	9 918	10 147	10 244
E (u. a.)	— 99,408	— 99,409	— 99,409	— 99,409		— 99,410	— 99,410	— 99,804

⁽³²⁾ Les résultats indiqués sont obtenus en utilisant des orbitales minimisées $Z_1 = 8,76$; $Z_2 = 2,13$; $Z(2p) = 5,954$; 3,068 ; 1,752 ; 0,786 3 ; $Z(3p) = 4,17$. La constante numérique $2 \mu_N \beta_e / I = 222,935 4 a_0^3$ (MHz). Le fluor ^{19}F de spin nucléaire $I = 1/2$ n'a pas de moment quadropolaire électrique (voir § I.1.2).

⁽³³⁾ Valeurs déduites des valeurs expérimentales en utilisant les relations (41).

CONCLUSIONS

En résumé, pour calculer les constantes de structure hyperfine des atomes ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O et ^{19}F , nous avons introduit et utilisé successivement :

a) des fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées approchées (I) (méthode « unrestricted Hartree-Fock ») ;

b) les projections de symétrie correcte au point de vue des spin et moment angulaire total des électrons des fonctions d'onde (I) ou fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées approchées (II) ;

c) des fonctions d'onde d'interaction de configurations.

L'avantage essentiel commun de ces trois méthodes par rapport à la méthode de Hartree-Fock classique est de permettre le calcul de la contribution des orbitales doublement occupées s et p aux différents termes de l'interaction de structure hyperfine. En effet, une représentation satisfaisante, non seulement de la contribution du terme de contact de Fermi donnée par les orbitales doublement occupées s , mais aussi des contributions respectives « spin-spin » et « moment orbital » données par les orbitales doublement occupées p , est nécessaire pour calculer les constantes de structure hyperfine des états excités des atomes déterminées récemment par les expérimentateurs. Nous avons récapitulé dans les tableaux XII et XIII les valeurs de la contribution du terme de contact de Fermi et du rapport $5 a_d/a_1$ données par les différentes méthodes.

TABLEAU XII. — Valeurs de a_s (MHz)

	Hartree-Fock classique	Méthode (I)	Méthode (II)	Méthode I. C.	Expérience
Azote	0	27	16	5,5	10,45
Bore	0	5	1,7	— 3,8	0,11
Oxygène	0	— 34	— 17	— 11	— 18
Fluor	0	250	71	— 11	101

TABLEAU XIII. — Valeurs du rapport $5 a_d/a_1$

	Hartree-Fock et (Ia)	Méthode (Ic)	Méthode (II)	Méthode I. C.	Expérience
Oxygène	1	1,03	1,05	1,05	1,14
Fluor	1	1,06	1,03	1,06	1,11

I. Il est bien connu maintenant que la valeur nulle de la contribution au terme de contact de Fermi donnée par les orbitales s doublement occupées de la représentation de Hartree-Fock classique est en contradiction avec l'expérience.

Les trois méthodes que nous utilisons donnent pour cette contribution des valeurs

non nulles : si les valeurs obtenues par la méthode de Hartree-Fock généralisée (I) sont, en général, trop grandes en valeur absolue, un très bon accord avec l'expérience est donné dans tous les cas étudiés par la méthode de Hartree-Fock généralisée (II).

Nos calculs mettent en évidence l'importance du choix des orbitales de base s , en particulier la grande sensibilité des valeurs du terme de contact de Fermi à de petites variations des paramètres déterminant ces orbitales. Les résultats que nous obtenons montrent l'intérêt d'utiliser des fonctions s analytiques autocohérentes ne dépendant que de deux paramètres dont la détermination est alors possible par double interpolation en minimisant l'énergie totale.

2. La précision des fonctions d'onde de Hartree-Fock classique est insuffisante pour rendre compte correctement du rapport donné par l'expérience entre les contributions respectives « spin-spin » et « moment orbital » des orbitales p .

L'utilisation des fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées (I) habituelles distinguant les parties radiales des spinorbitales d'un même état suivant la valeur de la projection de spin ne permet pas une meilleure représentation de ce rapport que la méthode de Hartree-Fock classique. Nous montrons que l'introduction de fonctions d'onde (I) d'un type plus général distinguant les parties radiales des spinorbitales, non seulement suivant la valeur de la projection de spin, mais aussi suivant la valeur de la projection du moment orbital, est susceptible de donner des résultats satisfaisants. Les valeurs obtenues avec les fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées (II) présentent l'avantage par rapport aux fonctions (I) d'être correctes du point de vue de la symétrie et, par suite, valables pour le calcul des constantes des états excités des atomes.

Une représentation assez satisfaisante de l'ensemble des termes d'interaction de structure hyperfine est également donnée par la méthode d'interaction de configurations. Nous montrons que cette méthode considérée jusqu'à présent comme une méthode distincte des méthodes (I) et (II) est, de même que celles-ci, une première approximation de la méthode « extended Hartree-Fock » de Löwdin ou d'une fonction d'onde de Hartree-Fock généralisée d'un type plus général que nous définissons suivant qu'elle comporte, en plus des fonctions des configurations monoexcitées s , soit seulement certaines, soit toutes les fonctions de chaque configuration monoexcitée p .

Nous pensons que notre travail est une première étape nécessaire pour un calcul précis des constantes de structure hyperfine des atomes permettant, par la suite, d'obtenir les valeurs mal connues de certains moments nucléaires.

Nous tenons à exprimer notre très profonde gratitude à M^r le Professeur R. Dandel, Directeur du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, qui a dirigé notre recherche. Nos vifs remerciements s'adressent particulièrement à M^{me} H. Lefebvre et M^r C. Moser dont les conseils et les encouragements nous ont été extrêmement profitables. Nous remercions également le Professeur R. K. Nesbet et le D^r R. E. Watson qui nous ont communiqué leur programme, ainsi que l'Ordnance Material Research Office, U. S. Department of the Army, pour le subside qui nous a permis d'utiliser l'ordinateur IBM 704 de la Compagnie IBM France.

APPENDICE I

Calcul du tenseur électronique dipolaire magnétique $T_e^{(1)}$ [équation (4)]. — Le terme dipolaire ($k = 1$) du potentiel-vecteur est

$$\vec{\mathcal{A}}_1 = -\frac{\mathbf{i}}{r^2} \vec{L} C^{(1)}(\theta, \varphi) M_N^{(1)} = \widetilde{\text{rot}} (M_N^{(1)}/r).$$

Le champ magnétique correspondant est $\vec{H}_1 = \widetilde{\text{rot}} \vec{\mathcal{A}}_1$.

En présence de ce potentiel-vecteur $\vec{\mathcal{A}}_1$, l'hamiltonien de l'électron s'écrit

$$\mathcal{H}_e = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{\mathcal{A}}_1 \right)^2 + 2 \beta_e \vec{s} \cdot \widetilde{\text{rot}} \vec{\mathcal{A}}_1,$$

en désignant respectivement par m , $\vec{p}$, e , $2 \beta_e \vec{s}$, la masse, le moment cinétique, la charge, le moment magnétique de l'électron.

Si on se limite aux termes linéaires en $\vec{\mathcal{A}}_1$, l'interaction correspondante s'écrit

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e}{2mc} (\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{A}}_1 + \vec{\mathcal{A}}_1 \cdot \vec{p}) + 2 \beta_e \vec{s} \cdot \widetilde{\text{rot}} \vec{\mathcal{A}}_1,$$

soit, en remplaçant le potentiel vecteur $\vec{\mathcal{A}}_1$ par son expression,

$$\mathcal{H}_1 = 2 \beta_e \frac{1}{r^3} \cdot \vec{M}_N + 2 \beta_e \vec{s} \cdot \widetilde{\text{rot}} \widetilde{\text{rot}} \left(-\frac{\vec{M}_N}{r} \right).$$

En appliquant des relations connues de calcul vectoriel, on obtient

$$\mathcal{H}_1 = 2 \beta_e \frac{1}{r^3} \cdot \vec{M}_N + 2 \beta_e \left\{ (\vec{s} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) (\vec{M}_N \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) - (\vec{s} \cdot \vec{M}_N) \Delta \right\} \frac{1}{r}.$$

En mettant en évidence la quantité $\frac{4}{3} \beta_e (\vec{s} \cdot \vec{M}_N) \Delta \left(\frac{1}{r} \right)$ qui, d'après la théorie du potentiel, est égale à $\frac{16\pi}{3} \beta_e \delta(\vec{r}) (\vec{s} \cdot \vec{M}_N)$, l'hamiltonien de structure hyperfine dipolaire magnétique s'écrit finalement

$$\mathcal{H}_1 = \vec{M}_N \cdot 2 \beta_e \left\{ \frac{1}{r^3} - \frac{\vec{s}}{r^3} + \frac{3 \vec{r} (\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}) \vec{s} \right\}.$$

d'où l'expression de $T_e^{(1)}$ donnée par l'équation (4).

APPENDICE II

Éléments de matrice monoélectroniques des tenseurs de structure hyperfine. —

1. Éléments de matrice du tenseur $\vec{X}_1$ [équation (11)].

$$\langle p_+ | \vec{X}_1 | p_+ \rangle = \langle \bar{p}_+ | \vec{X}_1 | \bar{p}_+ \rangle = 2 \beta_e \langle p | \frac{1}{r^3} p \rangle,$$

$$\langle p_- | \vec{X}_1 | p_- \rangle = \langle \bar{p}_- | \vec{X}_1 | \bar{p}_- \rangle = -2 \beta_e \langle p | \frac{1}{r^3} p \rangle.$$

Les autres éléments de matrice entre orbitales p sont nuls.

2. Eléments de matrice du tenseur $\vec{X}_d$ [équation (12)].

$$\langle p_- | \vec{X}_d | p_+ \rangle = - \langle p_+ | \vec{X}_d | p_- \rangle = - 2 \beta_e \frac{1}{5} \langle p \frac{1}{r^3} p \rangle ,$$

$$\langle \bar{p}_+ | \vec{X}_d | \bar{p}_+ \rangle = \langle \bar{p}_- | \vec{X}_d | \bar{p}_- \rangle = 2 \beta_e \frac{1}{5} \langle p \frac{1}{r^3} p \rangle ,$$

$$\langle p_0 | \vec{X}_d | p_0 \rangle = - \langle \bar{p}_0 | \vec{X}_d | \bar{p}_0 \rangle = 2 \beta_e \frac{2}{5} \langle p \frac{1}{r^3} p \rangle ,$$

$$\langle \bar{p}_0 | \vec{X}_d | p_- \rangle = \langle p_- | \vec{X}_d | \bar{p}_0 \rangle = 2 \beta_e \frac{3}{5 \sqrt{2}} \langle p \frac{1}{r^3} p \rangle ,$$

$$\langle p_0 | \vec{X}_d | \bar{p}_+ \rangle = \langle \bar{p}_+ | \vec{X}_d | p_0 \rangle = - 2 \beta_e \frac{3}{5 \sqrt{2}} \langle p \frac{1}{r^3} p \rangle .$$

Les autres éléments de matrice entre orbitales p sont nuls.

3. Eléments de matrice du tenseur $\vec{X}_e$ [équation (13)].

$$\langle s | \vec{X}_e | s' \rangle = \frac{16 \pi}{3} \beta_e \frac{1}{2} (s)_{r=0} (s')_{r=0} ,$$

$$\langle \bar{s} | \vec{X}_e | \bar{s}' \rangle = - \frac{16 \pi}{3} \beta_e \frac{1}{2} (s)_{r=0} (s')_{r=0} .$$

Les autres éléments de matrice entre orbitales s sont nuls.

4. Eléments de matrice du tenseur $X_Q^{(2)}$ [équation (18)].

$$\langle p_{\pm} | X_Q^{(2)} | p_{\pm} \rangle = \langle \bar{p}_{\pm} | X_Q^{(2)} | \bar{p}_{\pm} \rangle = - e \frac{2}{5} \langle p \frac{1}{r^3} p \rangle ,$$

$$\langle p_0 | X_Q^{(2)} | p_0 \rangle = - \langle \bar{p}_0 | X_Q^{(2)} | \bar{p}_0 \rangle = e \frac{4}{5} \langle p \frac{1}{r^3} p \rangle .$$

APPENDICE III

Fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées approchées (I).

1. Azote.

$$\Psi_I = \text{dét.} | 1s \uparrow \quad \overline{1s} \downarrow \quad 2s \uparrow \quad \overline{2s} \downarrow \quad 2p_- \quad 2p_0 \quad 2p_+ | .$$

2. Bore.

$$\Psi_I = \text{dét.} | 1s \uparrow \quad 1s \downarrow \quad 2s \uparrow \quad 2s \downarrow \quad 2p_+ | .$$

3. Oxygène.

$$\Psi_I^{(a)} = \text{dét.} | 1s \uparrow \quad \overline{1s} \downarrow \quad 2s \uparrow \quad \overline{2s} \downarrow \quad 2p^+ \quad 2p^+ \quad 2p^+ \quad 2p_0^+ | ,$$

$$\Psi_I^{(b)} = \text{dét.} | 1s \uparrow \quad \overline{1s} \downarrow \quad 2s \uparrow \quad \overline{2s} \downarrow \quad 2p^+ \quad \overline{2p^+} \quad 2p_- \quad 2p_0 | ,$$

$$\Psi_I^{(c)} = \text{dét.} | 1s \uparrow \quad \overline{1s} \downarrow \quad 2s \uparrow \quad \overline{2s} \downarrow \quad 2p^+ \quad \overline{2p^+} \quad 2p^+ \quad 2p_0 | ,$$

$$\Psi_I^{(d)} = \text{dét.} | 1s \uparrow \quad \overline{1s} \downarrow \quad 2s \uparrow \quad \overline{2s} \downarrow \quad 2p^+ \quad \overline{2p^+} \quad 2p_- \quad 2p_0 | .$$

4. Fluor.

$$\Psi_I^{(a)} = \det. | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p\uparrow_+ \overline{2p\downarrow_+} 2p_0\uparrow \overline{2p_0\downarrow} 2p\uparrow_- | ,$$

$$\Psi_I^{(b)} = \det. | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p\uparrow_+ \overline{2p\downarrow_+} 2p_0\uparrow \overline{2p_0\downarrow} 2p_- | ,$$

$$\Psi_I^{(c)} = \det. | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p\uparrow_+ \overline{2p\downarrow_+} 2p_0 \overline{2p_0\downarrow} 2p\uparrow_- | ,$$

$$\Psi_I^{(d)} = \det. | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p\uparrow_+ \overline{2p\downarrow_-} 2p_0 \overline{2p_0'} 2p''_- | ,$$

Les orbitales notées $2p$, $2p\uparrow$, $2p\downarrow$, $2p'$, $2p''$ ont des parties radiales différentes.

APPENDICE IV

Détermination des fonctions d'onde de Hartree-Fock généralisées approchées (IIa). — NOTATION. — Les orbitales généralisées des fonctions d'onde (I) et (II) sont numérotées et les déterminants bâtis sur ces orbitales sont notés Ψ_{ij} (ou $\Psi_{ijk} \dots$), où sont simplement indiqués les indices ($i, j, k, \dots$) correspondant aux orbitales ayant une projection de spin $m_s = -1/2$.

1. *L'atome d'azote.* — La fonction d'onde généralisée (Ia), fonction propre du moment angulaire total des électrons L^2 pour la valeur correcte $L = 0$, s'écrit

$$\Psi_I^{(a)} = \det. | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p_- 2p_0 2p_+ | = \Psi_{24}.$$

L'opérateur projection de spin assurant à la fonction d'onde cherchée généralisée (II) la symétrie correcte $S = 3/2$ est

$$\Omega_s = \frac{1}{60} \left[\left(S^2 - \frac{63}{4} \right) \left(S^2 - \frac{35}{4} \right) \right].$$

Utilisant la relation

$$S^2 \Psi_{24} = \frac{23}{4} \Psi_{24} + \sum_i (\Psi_{i2} + \Psi_{i4})$$

et les relations analogues pour les déterminants Ψ_{i2} , Ψ_{i4} , nous obtenons

$$\Omega_s \Psi_{24} = \frac{1}{15} \left[10 \Psi_{24} - 2 \sum_i (\Psi_{i2} + \Psi_{i4}) + \sum_{i < j} \Psi_{ij} \right],$$

où i et $j \neq 2, 4$.

2. *L'atome de bore.* — A partir des expressions

$$\Psi_I^{(a)} = \det. | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p_+ | = \Psi_{24},$$

$$\Omega_s = \frac{1}{24} \left[\left(S^2 - \frac{35}{4} \right) \left(S^2 - \frac{15}{4} \right) \right]$$

nous obtenons

$$\Omega_s \Psi_{24} = \frac{1}{6} \left[3 \Psi_{24} - \sum_i (\Psi_{i2} + \Psi_{i4}) + \sum_{i < j} \Psi_{ij} \right],$$

où i et $j \neq 2, 4$.

3. L'atome d'oxygène. — A partir des expressions

$$\Psi_I^{(a)} = \det | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p\uparrow_+ \overline{2p\downarrow_+} 2p\uparrow_- \overline{2p\downarrow_-} | = \Psi_{246},$$

$$\Omega_s = -\frac{1}{720} [(S^2 - 20)(S^2 - 12)(S^2 - 6)],$$

$$S^2 \Psi_{246} = 5 \Psi_{246} + \sum_i (\Psi_{i46} + \Psi_{i26} + \Psi_{i24}),$$

nous obtenons

$$\begin{aligned} \Omega_s \Psi_{246} = \frac{1}{20} [10 \Psi_{246} - 2 \sum_i (\Psi_{i24} + \Psi_{i26} + \Psi_{i46}) + \\ + \sum_{i < j} (\Psi_{ij2} + \Psi_{ij4} + \Psi_{ij6}) - \sum_{i < j < k} \Psi_{ijk}], \end{aligned}$$

où $i, j, k \neq 2, 4, 6$.

4. L'atome de fluor.

$$\Psi_I^{(a)} = \det. | 1s\uparrow \overline{1s\downarrow} 2s\uparrow \overline{2s\downarrow} 2p_0\uparrow \overline{2p_0\downarrow} 2p\uparrow_+ \overline{2p\downarrow_+} 2p_- | = \Psi_{2468},$$

$$\Omega_s = \frac{1}{8640} \left[\left(S^2 - \frac{99}{4} \right) \left(S^2 - \frac{63}{4} \right) \left(S^2 - \frac{35}{4} \right) \left(S^2 - \frac{15}{4} \right) \right],$$

$$S^2 \Psi_{2468} = \frac{19}{4} \Psi_{2468} + \sum_i (\Psi_{i468} + \Psi_{i268} + \Psi_{i248} + \Psi_{i46i}),$$

$$\begin{aligned} \Omega_s \Psi_{2468} = \frac{1}{30} [10 \Psi_{2468} - 2 \sum_i (\Psi_{i468} + \Psi_{i268} + \Psi_{i248} + \Psi_{i46i}) + \\ + \sum_{i < j} (\Psi_{ij68} + \Psi_{ij48} + \Psi_{ij6i} + \Psi_{ij28} + \Psi_{ij6i} + \Psi_{ij4i}) - \\ - \sum_{i < j < k} (\Psi_{2ijk} + \Psi_{i4jk} + \Psi_{ij6k} + \Psi_{ijk8}) + 2 \sum_{i < j < k < l} \Psi_{ijkl}], \end{aligned}$$

où $i, j, k, l \neq 1, 4, 6, 8$.

Les fonctions d'onde (IIa) cherchées sont de la forme $\Psi_{II}^{(a)} = N_{II} \Omega_s \Psi_I^{(a)}$, où N_{II} est une constante de normalisation dépendant des valeurs des recouvrements des orbitales.

APPENDICE V

Calcul des constantes de structure hyperfine par la méthode de Hartree-Fock généralisée approchée (II a). — Les valeurs des recouvrements entre les orbitales généralisées $1s\uparrow, 1s\downarrow, 2s\uparrow, 2s\downarrow, 2p\uparrow, 2p\downarrow$ sont calculées à partir des expressions classiques des recouvrements entre orbitales de Slater. Dans le cas des atomes étudiés, nous obtenons sensiblement :

$$S = \langle 1s\uparrow 1s\downarrow \rangle = \langle 2s\uparrow 2s\downarrow \rangle \simeq 0,999\,995,$$

$$S' = \langle 2p\uparrow 2p\downarrow \rangle \simeq 0,998\,5,$$

$$s = \langle 1s\uparrow 2s\downarrow \rangle \simeq -\langle 1s\downarrow 2s\uparrow \rangle \simeq 0,002\,5.$$

Nous faisons l'approximation $S = S' = 1$, $s = 0$. Les expressions normalisées des fonctions d'onde généralisées (IIa) sont alors : $\Psi_{II}^{(a)} = \Omega_s \Psi_I^{(a)}$. Les constantes $a_s^{(II)}$ [équation (25)] et les valeurs moyennes $\langle X_1 \rangle$, $\langle X_d \rangle$ (tableaux I et II) sont calculées à partir des expressions obtenues pour l'opérateur densité du premier ordre de chaque atome que nous notons $\langle \Psi_{II}^* \| \Psi_{II} \rangle$ en représentant par une double barre symbolique un opérateur monoélectronique quelconque. Nous tenons compte, en outre, de la relation sensiblement vérifiée par les orbitales généralisées correspondant aux orbitales de Hartree-Fock classiques, initialement doublement occupées.

$$\langle \varphi_i^* \| \varphi_i^* \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle \varphi_i^* \| \varphi_i^* \rangle + \langle \varphi_i^* \| \varphi_i^* \rangle \}.$$

Nous obtenons, en désignant par χ les orbitales généralisées initialement simplement occupées, l'expression générale

$$\langle \Psi_{II} \| \Psi_{II} \rangle = \sum_{\varphi} (K_1 \{ \langle \varphi^\uparrow \| \varphi^\uparrow \rangle + \langle \varphi^\downarrow \| \varphi^\downarrow \rangle \} + K_2 \{ \langle \overline{\varphi^\uparrow} \| \overline{\varphi^\uparrow} \rangle + \langle \varphi^\downarrow \| \varphi^\downarrow \rangle \}) + \sum_{\chi} \langle \chi^\uparrow \| \chi^\uparrow \rangle.$$

	K_1	K_2	φ	χ
Azote	4/5	1/5	1s, 2s	$2p_-, 2p_0, 2p_+$
Bore	2/3	1/3	1s, 2s	$2p_+$
Oxygène.....	3/4	1/4	1s, 2s, $2p_+$	$2p_-, 2p_0$
Fluor	2/3	1/3	1s, 2s, $2p_+, 2p_0$	$2p_-$

La constante de proportionnalité K entre les valeurs de a_s calculées par les méthodes (I) et (II) est $K = K_1 - K_2$.

APPENDICE VI

Fonctions monoexcitées s . Détermination des fonctions propres de S^2 de symétrie $S = M_s = q/2$ de la configuration $(\varphi_1)^2 \dots \varphi_i \varphi_k \dots (\varphi_p)^2 \varphi_{p+1} \dots \varphi_{p+q}$. — Les fonctions propres cherchées sont des combinaisons linéaires des déterminants ($M_s = q/2$) Ψ_{ik} , Ψ_{ik} [équation (30)] et $\Delta_{ik}(j)$ où

$$\Delta_{ik}(j) = \det. | \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_k \varphi_i \dots \varphi_p \bar{\varphi}_p \varphi_{p+1} \dots \bar{\varphi}_{p+j} \dots \varphi_{p+q} |.$$

On a les relations (voir, par exemple, [51])

$$S^2 \Psi_{ik} = \left\{ \frac{q}{2} \left(\frac{q}{2} + 1 \right) + 1 \right\} \Psi_{ik} - \bar{\Psi}_{ik} + \sum_{j=1}^q \Delta_{ik}(j),$$

$$S^2 \bar{\Psi}_{ik} = \left\{ \frac{q}{2} \left(\frac{q}{2} + 1 \right) + 1 \right\} \bar{\Psi}_{ik} - \Psi_{ik} - \sum_{j=1}^q \Delta_{ik}(j),$$

$$S^2 \Delta_{ik}(j) = \left\{ \frac{q}{2} \left(\frac{q}{2} + 1 \right) + 1 \right\} \Delta_{ik}(j) + \Psi_{ik} - \bar{\Psi}_{ik} + \sum_{l \neq j} \Delta_{ik}(l).$$

Remarquons que

$$S^2 (\Psi_{ik} + \bar{\Psi}_{ik}) = \frac{q}{2} \left(\frac{q}{2} + 1 \right) (\Psi_{ik} + \bar{\Psi}_{ik}) ;$$

autrement dit la combinaison linéaire $\Psi_{ik} + \bar{\Psi}_{ik}$ est fonction propre de S^2 de symétrie requise ($S = M_s = q/2$).

Les combinaisons linéaires des déterminants $\Psi_{ik}, \bar{\Psi}_{ik}, \Delta_{ik}(j)$ sont nécessairement de la forme

$$V_{ik}(x) = x (\Psi_{ik} - \bar{\Psi}_{ik}) + \sum_{j=1}^q \Delta_{ik}(j) ,$$

$$S^2 V_{ik}(x) = \left\{ 2 + \frac{q}{x} + \frac{q}{2} \left(\frac{q}{2} + 1 \right) \right\} x (\Psi_{ik} - \bar{\Psi}_{ik}) + \left\{ 2x + q + \frac{q}{2} \left(\frac{q}{2} + 1 \right) \right\} \sum_{j=1}^q \Delta_{ik}(j) .$$

$V_{ik}(x)$ est fonction propre de S^2 ($S = M_s = q/2$) pour $x = -q/2$, d'où finalement les deux fonctions propres cherchées

$$(43) \quad \begin{aligned} U_{ik} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{ik} - \bar{\Psi}_{ik}) , \\ V_{ik} &= \sqrt{\frac{2}{q^2 + 2q}} \left\{ -\frac{q}{2} (\Psi_{ik} - \bar{\Psi}_{ik}) + \sum_{j=1}^q \Delta_{ik}(j) \right\} . \end{aligned}$$

Les expressions de $\Omega_s \Psi_{ik}, \Omega_s \bar{\Psi}_{ik}$ données par les équations (31) et de $\Omega_s \Delta_{ik}(j)$ sont des combinaisons linéaires des seules fonctions U_{ik} et V_{ik} , ce qui montre, par ailleurs, que ces deux fonctions forment bien une base complète ($S = M_s = q/2$) pour la configuration considérée.

Remarquons que lorsque les orbitales φ sont autocohérentes, chaque fonction U_{ik} a une interaction énergétique nulle avec la fonction d'onde de l'état fondamental [24] (théorème de Brillouin) et n'est pas introduite dans les calculs d'interaction de configurations des atomes étudiés.

Les fonctions d'onde monoexcitées s des atomes étudiés sont données par la relation (43), en faisant : $q = 3$ dans le cas de l'azote, $q = 1$ dans le cas du bore, $q = 4$ dans le cas de l'oxygène, $q = 5$ dans le cas du fluor.

APPENDICE VII

Expression des fonctions d'onde monoexcitées p utilisées. Dans tous les cas, nous notons $X_1(n)$ la fonction monoexcitée p qui, par suite des propriétés d'autocohérence des orbitales (théorème de Brillouin) vérifie la condition $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | X_1(n) \rangle = 0$, où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien des électrons limité aux termes d'énergie cinétique et d'interaction électrostatique.

Les fonctions monoexcitées p de l'azote et du bore se réduisent à la seule fonction $X_1(n)$ et n'interviennent pas dans les calculs : c'est pourquoi nous n'indiquons pas leur expression dans cet appendice.

1. Oxygène.

$$X_1(n) = \frac{1}{2} (D_1 + D_2 + D_3 + D_4),$$

$$Y_2(n) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (-2D_2 + D_3 + D_4 - D_5 + D_6),$$

$$X_3(n) = \frac{1}{2\sqrt{10}} (2D_1 - 3D_3 + D_4 - 3D_5 + D_6 + 4D_7),$$

où

$$D_1 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & np_+ & \overline{2p_+} & 2p_- & \overline{2p_0} \end{vmatrix},$$

$$D_2 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_+ & \overline{np_+} & 2p_- & \overline{2p_0} \end{vmatrix},$$

$$D_3 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_+ & \overline{2p_+} & np_- & \overline{2p_0} \end{vmatrix},$$

$$D_4 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_+ & \overline{2p_+} & 2p_- & \overline{np_0} \end{vmatrix},$$

$$D_5 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & np_+ & \overline{2p_+} & 2p_- & \overline{2p_0} \end{vmatrix},$$

$$D_6 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & np_+ & \overline{2p_+} & 2p_- & \overline{2p_0} \end{vmatrix},$$

$$D_7 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_+ & \overline{2p_0} & np_0 & \overline{2p_0} \end{vmatrix}.$$

Pour effectuer les calculs (b) ou (c), il est utile d'introduire une base complète $X_1(n)$, $Y_2(n)$, $Y_3(n)$ équivalente à la base complète $X_r(n)$ ($r = 1, 2, 3$) telle que $\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_s | Y_2(n) \rangle = 0$, où $\mathcal{H}_s$ est l'hamiltonien de structure hyperfine. La seule fonction $Y_3(n)$ intervient alors explicitement dans le calcul d'interaction de configurations (b) ou (c) :

$$Y_3(n) = \frac{1}{\sqrt{60}} (D_1 + 5D_2 + D_3 + 3D_4 - 4D_5 - 2D_6 + 2D_7).$$

2. Fluor.

$$X_2(n) = \frac{1}{2\sqrt{30}} (6D_1 + 4D_3 - 5D_4 + D_5 + 4D_6 - 5D_7 + D_8),$$

$$Y_3(n) = \frac{1}{\sqrt{10}} (-D_1 + D_2 - D_3 + 2D_4 - D_5 - D_6 + D_7),$$

$$D_1 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_0 & \overline{2p_0} & 2p_+ & \overline{2p_+} & np_- \end{vmatrix},$$

$$D_2 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_+ & \overline{2p_+} & 2p_- & \overline{2p_-} & np_+ \end{vmatrix},$$

$$D_3 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_0 & \overline{2p_0} & 2p_+ & \overline{2p_-} & np_+ \end{vmatrix},$$

$$D_4 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_0 & \overline{2p_0} & 2p_+ & \overline{2p_-} & np_+ \end{vmatrix},$$

$$D_5 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_0 & \overline{2p_0} & \overline{2p_+} & 2p_- & np_+ \end{vmatrix},$$

$$D_6 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_0 & \overline{2p_+} & 2p_+ & \overline{2p_-} & np_0 \end{vmatrix},$$

$$D_7 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & 2p_0 & \overline{2p_+} & 2p_+ & \overline{2p_-} & np_0 \end{vmatrix},$$

$$D_8 = \text{dét.} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} & \overline{2p_0} & 2p_+ & \overline{2p_+} & 2p_- & np_0 \end{vmatrix}.$$

APPENDICE VIII

1. Valeurs au noyau des orbitales occupées 1s et 2s.

	Valeur de Hartree [50]	Méthode I. C.			Méthode (I) ⁽³⁴⁾	
		⁽³⁵⁾	⁽³⁶⁾		⁽³⁵⁾	⁽³⁶⁾
¹⁴ N	1s	9,845	9,887	9,921	1s↑	9,869 7
					1s↓	9,901 7
	2s	— 2,178	— 2,198	— 2,183	2s↑	9,904 8
					2s↓	— 2,280 8
¹¹ B	1s	5,878	5,860	5,880	1s↑	— 2,075 5
					1s↓	— 2,072 3
	2s	— 1,187	— 1,197	— 1,180	2s↑	5,859,1
					2s↓	5,875 9
¹⁷ O	1s	12,174	12,144	12,173	1s↑	5,867 1
					1s↓	5,884 0
	2s	— 2,762	— 2,779	— 2,754	2s↑	— 1,258 9
					2s↓	— 1,197 4
¹⁹ F	1s	14,587	14,554	14,585	1s↑	— 1,216 9
					1s↓	— 1,161 9
	2s	— 3,376	— 3,394	— 3,395	2s↑	12,129 2
					2s↓	12,158

2. Comparaison des valeurs Z_1 et Z_2 des paramètres déterminant les orbitales « minimisées » aux valeurs correspondantes des paramètres $Z(1s)$ et $Z(2s)$ obtenus par les règles de Slater.

	Z_1	$Z(1s)$	Z_2	$Z(2s)$
Bore	5	4,7	1,14	1,3
Azote	7	6,7	1,5	1,95
Oxygène	7,8	7,7	1,9	2,275
Fluor	8,76	8,7	2,13	2,6

⁽³⁴⁾ Dans les cas de l'oxygène et du fluor, la fonction d'onde (I) est du type (a).

⁽³⁵⁾ Orbitales « minimisées ».

⁽³⁶⁾ Représentation analytique.

RÉFÉRENCES

- [1] W. PAULI, *Naturwiss.*, t. **12**, 1924, p. 741.
- [2] E. BACK & S. GOUDSMIT, *Zeits. Physik*, t. **43**, 1927, p. 321.
- [3] D. A. JACKSON, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **121**, 1928, p. 432.
- [4] E. FERMI & E. SEGRÉ, *Zeits. Physik*, t. **82**, 1933, p. 729.
- [5] D. R. INGLIS, *Phys. Review*, t. **37**, 1931, p. 795.
- [6] H. B. G. CASIMIR, *Zeits. Physik*, t. **77**, 1932, p. 811.
- [7] G. BREIT, *Phys. Review*, t. **35**, 1930, p. 1447; t. **37**, 1931, p. 51; t. **38**, 1931, p. 463 et t. **44**, 1933, p. 470.
- [8] H. B. G. CASIMIR, On the interaction between atomic nuclei and electrons, éd. Teyler's, Tweede Genootschap, Haarlem, 1936.
- [9] C. SCHWARTZ, *Phys. Review*, t. **97**, 1955, p. 380 et t. **105**, 1957, p. 173.
- [10] H. KOPFERMANN, Nuclear moments, éd. Academic Press Inc., New York, 1958.
- [11] J. BROSEL & A. KASTLER, *C. r. Ac. Sc.*, t. **229**, 1949, p. 1213.
- [12] G. F. KOSTER, *Phys. Review*, t. **86**, 1952, p. 148.
- [13] A. ABRAGAM, J. HOROWITZ & M. H. L. PRYCE, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **230**, 1955, p. 169.
- [14] R. K. NESBIT, *Phys. Review*, t. **118**, 1960, p. 681.
- [15] R. M. STERNHEIMER, *Phys. Review*, t. **86**, 1952, p. 316.
- [16] J. H. WOOD & G. W. PRATT, *Phys. Review*, t. **107**, 1957, p. 995.
- [17] V. HEINE, *Phys. Review*, t. **107**, 1957, p. 1002.
- [18] R. E. WATSON & A. J. FREEMAN, *Phys. Review*, t. **120**, 1960, p. 1125.
- [19] M. H. COHEN, D. A. GOODINGS & V. HEINE, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **73**, 1959, p. 811.
- [20] D. A. GOODINGS, *Phys. Review*, t. **123**, 1961, p. 1706.
- [21] L. M. SACHS, *Phys. Review*, t. **117**, 1960, p. 1504.
- [22] W. MARSHALL, *Proc. phys. Soc.*, t. **78**, 1961, p. 113.
- [23] A. MESSIAH, *Mécanique quantique*, éd. Dunod, Paris, 1959.
- [24] D. R. HARTREE, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, t. **24**, 1928, p. 89; The calculation of atomic structure, éd. J. Wiley, New York, 1957.
- [25] V. FOCK, *Zeits. Physik*, t. **61**, 1930, p. 126.
- [26] P. O. LÖWDIN, *Phys. Review*, t. **97**, 1955, p. 1509.
- [27] R. J. BLIN-STOYLE, *Rev. mod. Physics*, t. **28**, 1956, p. 75.
- [28] A. R. EDMONDS, Angular momentum in quantum mechanics, Princeton Univ. Press, 1957.
- [29] R. E. TREES, *Phys. Review*, t. **92**, 1953, p. 308.
- [30] K. M. HOWELL, Tables of Wigner 6-j symbols, Res. Rep. 58-1, Univ. Southampton, Math. Depart., 1958; Tables of 9-j symbols, Res. Rep. 59-2, Univ. Southampton, Math. Depart., 1959.
- [31] C. E. MOORE, Tables of atomic energy levels, N. B. S. U. S. Army Circ. 467, I, 1949.
- [32] L. W. ANDERSON, F. M. PIPKIN & J. C. BAIRD, *Phys. Review*, t. **116**, 1959, p. 87.
- [33] M. A. HEALD & R. BERINGER, *Phys. Review*, t. **96**, 1954, p. 645.
- [34] W. W. HOLLOWAY & R. NOVICK, *Phys. Rev. Letters*, t. **1**, 1958, p. 367.
- [35] W. W. HOLLOWAY, E. LUSCHER & R. NOVICK, *Phys. Review*, t. **126**, 1962, p. 2109.
- [36] R. H. LAMBERT & F. M. PIPKIN, *Bull. Amer. phys. Soc. [2]*, t. **7**, 1962, p. 26.
- [37] M^{me} N. BESSIS, M^{me} H. LEFEBVRE-BRION & C. M. MOSER, *Phys. Review*, t. **124**, 1961, p. 1124.
- [38] A. DALGARNO (communication privée).
- [39] S. M. BLINDER, *Bull. Amer. phys. Soc. [2]*, t. **5**, 1960, p. 14.
- [40] T. P. DAS & A. MUKHERGEE, *Jl chem. Physics*, t. **33**, 1960, p. 1808.
- [41] E. CLEMENTI (communication privée).
- [42] A. M. KARO & L. C. ALLEN, *Jl chem. Physics*, t. **31**, 1959, p. 968.
- [43] G. WESSEL, *Phys. Review*, t. **92**, 1953, p. 1581.
- [44] H. LEW & R. S. TITLE, *Canad. Jl Physics*, t. **38**, 1960, p. 868.
- [45] R. A. KAMPER, K. R. LEA & C. D. LUSTIG, *Proc. phys. Soc. [B]*, t. **70**, 1957, p. 897.
- [46] M. A. HEALD & R. BERINGER, *Phys. Review*, t. **96**, 1954, p. 645.
- [47] M. J. STEVENSON & C. H. TOWNES, *Phys. Review*, t. **107**, 1957, p. 635.
- [48] S. HARVEY (communication privée).
- [49] H. E. RADFORD, W. W. HUGHES & V. BILTRAN-LOPEZ, *Bull. Amer. chem. Soc.*, t. **5**, 1960, p. 272.
- [50] D. MYERS (communication privée).
- [51] R. DAUDEL, R. LEFEBVRE & C. MOSER, Quantum chemistry, éd. Intersc. Publ. Inc., New York, 1959.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Sur le calcul des interactions

électromagnétiques mutuelles des électrons

d'un atome

Vu et approuvé :

Paris, le 5 décembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	BAUDOIN.....	Biologie animale (P. C. B.).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	BEAUMONT	Biologie animale (S.P.C.N.).
DENY	T	Mathématiques Gén. (Orsay).	BLAMONT	T Géophysique Ionosphère.
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	BOURREAU	Botanique.
LUCAS G.	T	Géologie.	CURIE D.	Physique (M. G. P.).
ALLARD	T	Chimie Physique.	DURAND-DELGA ..	Géologie.
BERTHELOT	T	Physique Fondamentale des Hautes Energies (Orsay).	FREON	Chimie organique (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.	HELLER	T Physiologie végétale.
M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.	TORTRAT	T Calcul des Probabilités.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).	CAILLEUX	Géologie (S. P. C. N.).
M. JULIA		Etudes des molécules naturelles complexes.	MAGNAN	T Physique (S. P. C. N.).
LENDER	T	Biologie Animale (S. P. C. N.) (Orsay).	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire.
MAGAT		Physico-chimie des Radioéléments.	M ^{lle} FOURCROY ..	Biologie Végétale (S.P.C.N.).
M ^{lle} QUINTIN	T	Electrochimie.	M ^{me} CHOQUET-BRU-	T Méc. Analytique et Méc. céleste.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	HAT	Physiologie Générale.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).	M ^{lle} VEIL	T Microbiologie.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	LWOFF	T Mécan. Phys. et Expérim.
CHARLOT	T	Chimie analytique.	SIESTRUNCK	T Métallur. des métaux Nucl.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.	LACOMBE	T Physique P. C. B. (Orsay).
LEMÉE	T	Physiol. Vég. (B. M. P. V.) (Orsay).	BROCHARD	T Mécanique générale.
GUÉRIN	T	Chimie (M. P. C.) (Orsay).	CABANNES	T Mathématiques (M. P. C.) (Orsay).
CHATELET M.	T	Chimie (P. C. B.).	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay).	CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique.
MATTLER	T	Physique (S. P. C. N.).	COMOLET	T Mécanique des Fluides.
MICHEL L.		Physique théorique des Hautes Energies (Orsay).	CORABOEUF	Physiologie Animale.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	DELLOUE	Physique de l'exosphère.
BERTIN	T	Electronique (Orsay).	GORENFLOT	Botanique II (Orsay).
BOUSSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).	HOUILLOIN	Biologie Animale (P. C. B.).
M ^{me} COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique.	JULLIEN J.	Chimie (P. C. B.).
ELLENBERGER	T	Géologie appli. s/le terr.	MALGRANGE	T Tech. Math. de la Phys.
FRANC		Biologie animale (P.C.B.).	OLIVIER	Antropologie.
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	NOZERAN	T Botanique II (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.	BLANC-LAPIERRE ..	Physique ENS. (Orsay).
ACHER		Chimie Biologique (Orsay).	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay).
			KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
			SAMUEL	T Mathéma. (E. N. S.). fém.
			KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
			THIRY	T Mécanique céleste.

Secrétaire Général..... R. POUILLAIN

